

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

TESIS DOCTORAL

Preparación y caracterización de materiales
catalíticos para una
Celda de Combustible de Metanol Directo.
Análisis del desempeño de un prototipo

Autor:

Ing. Mariano ASTEAZARAN

Director:

Dra. Ana M. CASTRO LUNA

*Esta tesis es presentada cumpliendo las reglamentaciones vigentes
para obtener el título de Doctor en Ingeniería, mención materiales*

realizada en el

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas
(INIFTA, CONICET – UNLP)



20 de febrero de 2019

«No tengo ningún talento especial, simplemente soy apasionadamente curioso»

Albert Einstein

UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA NACIONAL

Resumen

Facultad Regional La Plata

Doctor en Ingeniería, mención materiales

**Preparación y caracterización de materiales catalíticos para una
Celda de Combustible de Metanol Directo. Análisis del desempeño de un
prototipo**

por Ing. Mariano ASTEAZARAN

En esta tesis se estudió la CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL DIRECTO (DMFC), un dispositivo electroquímico de conversión eficiente de energía, como una alternativa promisorio y limpia de generación de electricidad.

En primer lugar, se contextualiza el problema y se desarrolla el marco teórico correspondiente. Luego, en base a los inconvenientes que aún hoy presentan las DMFCs, se enfoca en la búsqueda de estrategias tendientes a resolver potencialmente dichos problemas.

Se investigó intensamente la parte mas importante, que es conocido como el “corazón” de la celda, esto es, el ensamble Electrodo Membrana Electrodo (MEA). El estudio abarcó gran parte de los componentes que la constituyen.

Se trabajó en el desarrollo y caracterización de nuevos materiales electrocatalíticos nanoestructurados para ser utilizados como material de electrodo en el ánodo de la DMFC. Se logró conseguir nanopartículas con alta actividad para la electrooxidación de metanol (MOR).

Por otro lado, el estudio se enfocó en la mejora del cátodo de la DMFC. En este caso, el catalizador debe presentar buenas prestaciones para la reacción de electroreducción de oxígeno (ORR). Sin embargo, debido a un fenómeno indeseable que ocurre en la DMFC, conocido como *crossover* de metanol (pasaje de metanol del ánodo al cátodo), su desempeño se ve degradado rápidamente. Cuando el metanol se encuentra presente en el cátodo, genera un potencial mixto debido a la ocurrencia en simultáneo de la ORR y la MOR sobre la superficie del catalizador de ese electrodo. Es por ello que los materiales para el cátodo desarrollados en este trabajo de investigación tuvieron como premisa, además, ser tolerantes a la presencia de metanol. Al mismo tiempo, se evaluó la durabilidad de la performance de estos materiales para la ORR y para la tolerancia al metanol a periodos largos de operación. Esto se llevó a cabo mediante un procedimiento electroquímico de degradación acelerada.

Todos los catalizadores sintetizados como material de electrodo, tanto catódicos como anódicos, fueron caracterizados fisicoquímicamente mediante técnicas tales como EDS, XPS, HRTEM, entre otras.

En cuanto a la evaluación electroquímica de los materiales desarrollados, el mismo se llevó a cabo en dos etapas; inicialmente fueron estudiados en una celda electroquímica convencional de tres electrodos (hemicelda) y, posteriormente, en un prototipo de DMFC diseñada para tal fin. Para el estudio en la celda de combustible se desarrollaron numerosos ensambles MEAs, tanto con los materiales sintetizados en el laboratorio como con materiales catalíticos comerciales empleados como referencias.

Agradecimientos

AGRADECIMIENTOS

Índice general

Resumen	III
Agradecimientos	IV
1. Introducción	1
1.1. Introducción	1
1.2. Escenario Energético Global Actual	2
1.3. Energías Renovables	7
1.3.1. Energía Solar	7
1.3.2. Energía hidráulica	7
1.3.3. Energía Geotérmica	8
1.3.4. Biomasa	8
1.3.5. Energía Eólica	8
1.4. Transición hacia un sistema Energético Global Sustentable	8
1.5. Tecnologías del H ₂	13
1.5.1. Producción sustentable de H ₂	13
1.5.2. Generación de electricidad	14
1.6. Economía del metanol	16
1.6.1. Introducción	16
1.6.2. Producción de metanol	18
1.6.3. Usos del metanol	20
1.7. Conclusión	23
2. Celda de combustible	25
2.1. Introducción	25
2.2. Principio de funcionamiento	28

2.3. Reseña histórica del desarrollo de las celdas de combustible	30
2.4. Componentes de una celda de combustible	34
2.4.1. Placas finales	36
2.4.2. Placas de flujo	37
2.4.3. Colector de corriente	38
2.4.4. Sellos	40
2.4.5. MEA	41
2.5. <i>Stack</i> de celdas de combustible	43
2.5.1. Configuración eléctrica	43
2.5.2. Configuración de la alimentación de reactivos	45
2.6. Balance de planta	46
2.7. Clasificación de las Celdas de Combustible	47
2.7.1. Celda de Combustible alcalina (AFC)	49
2.7.2. Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	51
2.7.3. Celda de combustible de membrana intercambiadora de proto- nes (PEMFC)	52
2.7.4. Celda de combustible de metanol directo (DMFC)	54
2.7.5. Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)	55
2.7.6. Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)	57
2.8. Comparación de la celda de combustible con otras tecnologías tradi- cionales de conversión de energía	60
2.8.1. Comparación con el motor de combustión interna	60
2.8.2. Comparación con baterías	62
2.9. Potencialidades y limitaciones de la celda de combustible	63
2.10. Aplicaciones de las celdas de combustible	65
2.10.1. Sistemas portátiles	66
2.10.2. Sector de transporte	67
2.10.3. Aplicaciones estacionarias	67
3. Celda de Combustible de Metanol Directo	68
3.1. Introducción	68
3.2. Reacciones electroquímicas en la DMFC	71

3.2.1. Reacción de oxidación de metanol (MOR)	71
3.2.2. Reacción de reducción de oxígeno (ORR)	72
3.3. Principio de operación de la DMFC	72
3.4. Trabajo eléctrico teórico de la DMFC	73
3.5. Potencial teórico de la DMFC	74
3.6. Electroquímica de la DMFC	77
3.6.1. Velocidad de reacción	77
3.6.2. Potencial de electrodo	78
3.7. Pérdidas de Polarización	79
3.7.1. Pérdidas por activación (Sobrepotencial de activación, η_a) . . .	80
3.7.2. Pérdidas óhmicas (sobrepotencial óhmico, η_{ohm})	83
3.7.3. Pérdidas por transporte de masa (sobrepotencial de concentra- ción, η_{conc})	85
3.7.4. Otras pérdidas: Corrientes internas y <i>crossover</i>	87
3.8. Curva de polarización	88
3.9. Parámetros básicos de la DMFC	91
3.10. Eficiencia teórica de la DMFC	94
3.11. Eficiencia global de la DMFC	95
3.12. <i>Crossover</i> de metanol	96
3.13. Estrategias para mitigar los efectos del <i>crossover</i>	98
3.14. Modos de operación de la DMFC	105
4. Electroquímica	108
4.1. Introducción	108
4.2. Electrocatalizadores para celdas de combustible	109
4.3. Interfase electrodo/electrolito	110
4.4. Celda Electroquímica	114
4.5. Métodos de síntesis de electrocatalizadores	117
4.5.1. Método de impregnación	119
4.5.2. Método coloidal	120
4.5.3. Método poliol	121
4.5.4. Método poliol asistido por microondas	122

4.5.5. Método de microemulsión	123
4.5.6. Métodos de síntesis electroquímicos	124
4.6. Técnicas de caracterización electroquímicas	124
4.6.1. Cronopotenciometría (PC)	125
4.6.2. Voltamperometría cíclica (CV)	126
4.6.3. Barrido lineal de potencial (LSV)	129
4.6.4. Electrodo de disco rotante (RDE)	130
4.6.5. Cronoamperometría (CA)	134
4.6.6. Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA)	136
4.7. Técnicas de caracterización física	140
4.7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	140
4.7.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	142
4.7.3. Espectrometría de rayos X dispersivo en energías (EDS)	146
4.7.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)	147
5. Reacción de Oxidación de Metanol (MOR)	151
5.1. Introducción	151
5.2. Mecanismo de reacción	152
5.3. Catalizadores Anódicos - estado del arte	156
5.4. Síntesis	158
5.5. Caracterización física	160
5.6. Caracterización electroquímica	165
6. Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)	181
6.1. Introducción	181
6.2. Mecanismo de reacción	182
6.3. Catalizadores catódicos - Estado del arte	186
6.4. Síntesis	195
6.4.1. Método de poliol	195
6.4.2. Método de poliol asistido por microondas	196
6.4.3. Método de aleación	197
6.4.4. Método de Impregnación	198
6.5. Caracterización física	199

6.6. Caracterización electroquímica	206
6.7. CONCLUSIÓN	230
7. Ensamble Electrodo-Membrana-Electrodo	231
7.1. Introducción	231
7.2. Membrana intercambiadora de protones	232
7.2.1. Propiedades deseadas para las PEM	233
7.2.2. Estado del arte	235
Modificación de la membrana de Nafion®	236
Otras membranas fluoradas	237
Membranas no fluoradas	238
7.2.3. Membrana Ácida Perfluorosulfonada	242
Principales Propiedades del PFSA	245
Estructura de las Membranas Tipo PFSA	245
Transporte de protones en la membrana	247
Pretratamiento de la membrana de Nafion®	249
7.3. Electroodos	251
7.3.1. Capa catalítica	253
Zona de triple fase	255
Preparación de la capa catalítica	257
7.3.2. Capa difusora macroporosa	258
7.3.3. Capa difusora microporosa	260
7.3.4. Preparación de los electrodos de difusión de gases	261
7.4. Técnicas de preparación del MEA	263
8. Estudio del prototipo de DMFC	266
8.1. Introducción	266
8.2. Celda prototipo	266
8.2.1. Componentes de la DMFC	267
8.2.2. Armado de la celda	268
8.2.3. Cálculo del <i>pinch</i>	270
8.2.4. Verificación del armado	272
8.3. Estación de testeo	274

8.3.1. Instalación de la celda en la estación de testeo	275
8.3.2. Condiciones de testeo	277
8.4. Técnicas electroquímicas	279
8.5. Procedimiento de acondicionamiento o <i>Start-Up</i>	280
8.5.1. <i>Crossover Test</i>	280
8.5.2. <i>Wet-up</i>	282
8.5.3. <i>Break-in</i>	282
8.6. Evaluación electroquímica	282
9. CONCLUSIONES	296
A. Hoja de especificación del Vulcan XR-72[®] (Cabot)	300
B. Hoja de seguridad del Vulcan XR-72[®] (Cabot)	304
C. Información técnica Nafion[®]	318
D. Información del producto Nafion[®]	321
E. Propiedades del Kapton[®]	325
F. Potenciostato/Galvanostato Gamry Reference 3000[®]	332
G. Gamry Reference 30k Booster[®]	343

Índice de figuras

1.1. Consumo energético mundial	2
1.2. Cambio en la demanda energética mundial	3
1.3. Porcentaje de energías renovables	4
1.4. Producción global de petróleo	5
1.5. Concentración atmosférica de CO ₂	5
1.6. Escenario energético global no sustentable	6
1.7. Consumo energético mundial según fuente de producción	9
1.8. Energía global adicional	10
1.9. Escenario energético global sustentable	11
1.10. Capacidad instalada de Energía Solar Fotovoltaica y Energía Eólica	12
1.11. Economía del metanol	17
1.12. Molécula del metanol	17
1.13. Sistemas de almacenamiento de energía	18
1.14. Tecnología del metanol	19
1.15. Demanda y precio del metanol	20
1.16. Usos del metanol	22
2.1. Celda de Combustible representada como esquema de bloques	25
2.2. Patentes publicadas sobre celdas de combustible	27
2.3. Artículos científicos publicados sobre celdas de combustible	28
2.4. Principio de funcionamiento de la PEMFC	29
2.5. Componentes básicos de una celda de combustible	35
2.6. Procesos dentro de la celda de combustible	36
2.7. Tipos de placas de flujo	39
2.8. Esquema de un <i>stack</i> de celdas de combustible	44

2.9. Configuración bipolar del <i>stack</i> de celdas de combustible	45
2.10. Configuración planar del <i>stack</i> de celdas de combustible	45
2.11. Arreglo en serie y paralelo del <i>stack</i>	46
2.12. Configuración de alimentación en un <i>stack</i>	47
2.13. Esquema de la celda de combustible alcalina (AFC)	50
2.14. Esquema de la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	52
2.15. Esquema de la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC)	53
2.16. Esquema de la celda de combustible de metanol directo (DMFC)	55
2.17. Esquema de la celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)	56
2.18. Esquema de la celda de combustible de óxido sólido (SOFC)	57
2.19. Comparación entre la celda de combustible y el motor de combustión interna	61
2.20. Comparación entre la celda de combustible y la batería	62
3.1. Esquema Celda de Combustible de Metanol Directo	69
3.2. Esquema de la relación existente entre E , G y Q	76
3.3. Energía de Activación	78
3.4. Gráfico de las pérdidas en la celda de combustible	81
3.5. Dependencia del potencial de la celda con la densidad de corriente	82
3.6. Pérdidas en la PEMFC	84
3.7. Corriente de <i>crossover</i> de metanol en la DMFC	87
3.8. Curvas de polarización de una DMFC con diferentes concentraciones de metanol	89
3.9. Curva de polarización y sobrepotenciales	90
3.10. Pérdidas por sobrepotenciales en el ánodo y el cátodo de una DMFC	92
3.11. Curva de polarización, calor generado y potencia eléctrica útil	93
3.12. Parámetros termodinámicos relevantes de la DMFC y de la PEMFC	93
3.13. Representación de Ragone para diferentes sistemas	94
3.14. Eficiencia de un proceso de conversión de energía	95
3.15. Esquema de diferentes estrategias para el manejo del agua y metanol en DMFC	101

3.16. Fotografía del cátodo hidrofóbico de una celda pasiva	102
3.17. Comparación de cátodos con diferente grado de hidrofobicidad	102
3.18. Expansión de polímero por hidratada	103
3.19. Celda de Combustible de Metanol Directo Pasiva	106
3.20. Celda de Combustible de Metanol Directo Activa	107
4.1. Representación esquemática de una reacción de electrodo simple	109
4.2. Esquema de un catalizador nanoestructurado soportado	109
4.3. Relación superficie-volumen de una partícula	110
4.4. Procesos en la interfase electrodo-electrolito	111
4.5. Representación de la composición de la interfase electrodo-electrolito	112
4.6. Modelo de la triple capa de la interfase electroquímica	114
4.7. Celda electroquímica convencional de tres electrodos	115
4.8. Representación del <i>Capilar de Luggin</i>	115
4.9. Esquema de un potenciostato	116
4.10. Esquema de segregación superficial inducida	118
4.11. Estabilización de coloides	120
4.12. Calentamiento por microondas	123
4.13. Síntesis de microemulsión	124
4.14. Cronopotenciometría	126
4.15. Voltamperometría cíclica	127
4.16. Voltamperograma cíclico de Pt en medio ácido	128
4.17. Barrido lineal de potencial (LSV)	130
4.18. Electrodo de disco Rotante (RDE)	131
4.19. Representación del flujo en el RDE	132
4.20. Evaluación de la actividad cinética para la ORR	133
4.21. Gráfico de la Pendiente de Tafel	135
4.22. Cronoamperometría: impulso-respuesta	135
4.23. Cronoamperometría. Gradiente de concentración	136
4.24. Determinación del $ECSA_H$	137
4.25. Determinación del $ECSA_{CO}$	139

4.26. Microscopia electrónica. Interacción de los electrones primarios con la muestra	141
4.27. Representación de la generación de la imagen en SEM y TEM	142
4.28. Diagrama esquemático del microscopio SEM	143
4.29. Diagrama esquemático del microscopio TEM	145
4.30. Espectroscopia EDS	147
4.31. Representación de una partícula microscópica	148
4.32. XPS: esquematización del proceso de fotoemisión	148
4.33. Componentes esenciales de un equipo de XPS	149
4.34. XPS: interferencia por adsorbatos	149
5.1. Mecanismo de la reacción de oxidación de metanol (MOR)	152
5.2. Electrooxidación de metanol sobre PtRu	155
5.3. Mínimo potencial necesario para la MOR sobre varios metales	157
5.4. Esquema de la síntesis de los catalizadores anódicos	159
5.5. Esquema del proceso post-síntesis de <i>leaching</i>	160
5.6. Espectro EDS de PtCu/C y PtCu/C-le	163
5.7. Espectro EDS de PtCuRu/C y PtCuRu/C-le	164
5.8. Espectros amplios XPS de las muestras sintetizadas	165
5.9. Espectros XPS del <i>Pt 4f</i> de las muestras sintetizadas	166
5.10. Espectros XPS del <i>Ru 3d</i> de las muestras sintetizadas	167
5.11. Espectros XPS del <i>Cu 2p</i> de las muestras sintetizadas	168
5.12. Esquema de la preparación de la tinta catalítica	169
5.13. Esquema de la preparación del electrodo de trabajo	169
5.14. Voltamperogramas cíclicos de la electrooxidación de CO	170
5.15. Gráficos de los valores de E_{onset} y E_{pico} de la electrooxidación de CO.	172
5.16. Voltamperograma cíclico de la MOR sobre Pt/C	173
5.17. Voltamperograma cíclico de la MOR sobre los PtM/C	174
5.18. Voltamperograma cíclico de la MOR sobre Pt/C. Reducción de la ventana de potencial	175
5.19. Voltamperograma cíclico de la MOR sobre los catalizadores comerciales	176
5.20. Voltamperograma cíclico de la MOR sobre los PtCuRu/C	177

5.21. Voltamperogramas cíclicos de la MOR sobre PtCu/C y PtCuRu/C . . .	178
5.22. Gráfico comparativo de los valores de E_{onset} para la MOR	179
5.23. Gráficos comparativos de los valores de AS y AM para la MOR . . .	179
5.24. Cronoamperometría de la MOR sobre los diferentes catalizadores . . .	180
6.1. Mecanismo de reacción simplificado de la ORR sobre Pt	183
6.2. Esquema de los modelos de adsorción de O_2 sobre Pt	184
6.3. Esquema de la ORR sobre la superficie de Pt	185
6.4. Representación de la <i>Pendiente de Tafel</i>	187
6.5. Actividad para la ORR sobre diferentes metales	188
6.6. Actividad de diferentes catalizadores bimetalicos para la ORR	192
6.7. Esquema del procedimiento de síntesis por el <i>Método poliol</i>	196
6.8. Esquema del procedimiento de síntesis por el <i>Método poliol MW</i> . . .	197
6.9. Esquema del procedimiento de síntesis por el <i>Método de aleación</i> . . .	198
6.10. Esquema del procedimiento de síntesis por el <i>Método de Impregnación</i> .	199
6.11. Imágenes HRTEM e histogramas	201
6.12. Espectros XPS del <i>Pt 4f</i> de catalizadores catódicos	202
6.13. Espectros XPS del <i>Ru 3d</i> de catalizadores catódicos	204
6.14. Espectros XPS de catalizadores sintetizados por el método Ar	205
6.15. LSV para la ORR sobre Pt/C	208
6.16. LSV para la ORR sobre Pt/C a diferentes velocidades de rotación . .	209
6.17. Gráfico de corriente limite en función de $\omega^{1/2}$	209
6.18. Gráfica de Koutecky-Levich	210
6.19. Gráfica del numero de electrones en función del potencial	211
6.20. Gráfica de la Pendiente de Tafel	212
6.21. Metodología para la determinación del E_{onset} para la ORR	213
6.22. Metodología para la determinación del $E_{1/2}$ para la ORR	214
6.23. LSV de la ORR sobre catalizadores PtCo/C EG	215
6.24. LSV de la ORR sobre catalizadores PtCo/C AM	216
6.25. LSV de la ORR sobre catalizadores PtCo/C EG y AM	217
6.26. LSV de la ORR sobre catalizadores tipo PtM/C AM	218
6.27. LSV de la ORR sobre el catalizador PtCo/C AM1 pre y post <i>AST</i> . .	219

6.28. LSV de la ORR sobre catalizadores tipo PtM/C Ar	220
6.29. LSV de la ORR en presencia de diferentes concentraciones de CH ₃ OH	221
6.30. LSV de la ORR de PtCo/C EG y AM en presencia y ausencia de CH ₃ OH	222
6.31. LSV de la ORR en presencia de diferentes concentraciones de CH ₃ OH sobre PtCo/C y PtCoRu/C	223
6.32. LSV de la ORR de PtCoRu/C MW en presencia y ausencia de CH ₃ OH	224
6.33. LSV de la ORR sobre PtMRu/C Ar en presencia y ausencia de CH ₃ OH	225
6.34. CV de la MOR sobre PtCo/C y PtCoRu/C	226
6.35. Test de degradación acelerada (<i>AST</i>)	227
6.36. LSV para la ORR pre y post <i>AST</i> para diferentes catalizadores	228
6.37. Parámetros cinéticos de diferentes catalizadores pre y post <i>AST</i>	229
6.38. LSV para la ORR en presencia y ausencia de CH ₃ OH pre y post <i>AST</i>	230
7.1. Representación esquemática del MEA en la DMFC	232
7.2. Ensamble electrodo-membrana-electrodo	233
7.3. Estructura química general de la membrana BAM [®]	238
7.4. Estructura de la membrana ETFE-SA	238
7.5. Comparación de parámetros de las membranas PEEK y PBI	239
7.6. Membranas no-fluoradas para DMFC	241
7.7. Estructura química de la membrana PFSA de Nafion [®]	242
7.8. Etapas de fabricación de las membranas PFI	243
7.9. Propiedades de las membranas PFI	244
7.10. Esquema de la morfología de la PFSA	246
7.11. Mecanismos de transporte de H ⁺ en medio acuoso	248
7.12. Mecanismos de transporte de H ⁺ en la membrana tipo PFSA	249
7.13. Membrana de Nafion [®] tratada	250
7.14. Esquema del protocolo de tratamiento del Nafion [®]	251
7.15. Esquema de la estructura del electrodo poroso	252
7.16. Estructura de la Capa Catalítica	253
7.17. Imagen HRTEM de la CL	254
7.18. Esquema de la Zona de Triple Fase	255
7.19. Esquema de los posibles escenarios que puede presentar una CL	256

7.20. Esquema del procedimiento de preparación de la Tinta Catalítica . . .	257
7.21. Capa Difusora Macroporosa: Tela de carbón	258
7.22. Capa Difusora Macroporosa: Papel de carbón	259
7.23. Tratamiento hidrofóbico de la <i>MPL</i>	260
7.24. Esquema de los métodos de preparación de los electrodos	262
7.25. Procedimiento de preparación de los electrodos	263
8.1. <i>Hardware</i> del prototipo de DMFC	267
8.2. Fotografías del armado de la DMFC	271
8.3. Esquema de la MEA y los gaskets con sus espesores	272
8.4. Esquema para el calculo del <i>pinch</i>	273
8.5. Esquema simplificado de la estación de testeo de celdas	276
8.6. Corriente de <i>crossover</i> de H_2	281
8.7. Voltamperograma cíclico del cátodo de la DMFC	283
8.8. Voltamperograma cíclico del ánodo de la DMFC	284
8.9. CV de la MOR sobre el ánodo de la DMFC	285
8.10. Determinación del OCV de la DMFC.	286
8.11. Gráfico 3D de los valores de OCV en función de la temperatura y la concentración	287
8.12. Curvas de polarización y de potencia variando la temperatura y la concentración	288
8.13. Gráfico 3D de los valores de i_{max} en función de la temperatura y la concentración	289
8.14. Gráfico 3D de los valores de P_{max} en función de la temperatura y la concentración	290
8.15. Corriente de <i>crossover</i> de metanol	291
8.16. Corriente de <i>crossover</i> de H_2 y de CH_3OH	292
8.17. Curvas de polarización y de potencia de varios MEAs	293
8.18. Curvas de polarización y de potencia de varios MEAs a diferentes tem- peraturas	295

Índice de cuadros

1.1. Disponibilidad y potencial técnico de las energías renovables	13
2.1. Componentes de la celda de combustible y su principal función.	36
2.2. Materiales comunes para <i>gaskets</i>	42
2.3. Clasificación de las celdas de combustible en función del electrolito, iones y rangos típicos de temperatura de operación.	49
2.4. Principales características de las celdas de combustible más comunes. .	59
2.5. Requerimientos básicos para diferentes sistemas de celdas de combustibles	66
3.1. Pérdidas de voltaje según la región de la curva de polarización	91
4.1. Técnicas básicas de síntesis de catalizadores	117
5.1. Composición atómica porcentual de los catalizadores sintetizados . . .	162
5.2. Composición porcentual de los diferentes estados de oxidación de los elementos en cada catalizador	168
5.3. Potenciales de comienzo y pico de la electrooxidación de monóxido de carbono sobre los diferentes catalizadores	171
5.4. Potenciales de comienzo de la MOR y la actividad másica (AM) y actividad específica (AS) a 0,6 V.	177

Dedicado a.....

Capítulo 1

Introducción

1.1. Introducción

La población mundial sigue en creciente expansión y con ello la demanda de alimentos y de energía global son causas inevitables. La reducción de los recursos fósiles y el aumento en los costos junto con la concientización generalizada de la población de que las reservas de combustibles fósiles son finitas, de que la contaminación medioambiental es cada vez más evidente y la preocupación por el calentamiento global como consecuencia de los gases de efecto invernadero, han acelerado la búsqueda de sistemas alternativos de generación de electricidad. Por lo tanto, se requieren sistemas de provisión de energía que sean más eficientes y respetuosos con el medio ambiente.

En el futuro, la producción de energía deberá estar basada en tecnologías que aprovechen la energía solar, en sus distintas formas, y en tecnologías avanzadas de conversión de energía que, además, puedan subsanar el inconveniente de intermitencia de los dispositivos que utilizan las energías renovables, mediante el almacenamiento de energía por medio del hidrógeno como vector energético.

Los sistemas de conversión de energía basados en celdas de combustible son una alternativa atractiva a los sistemas de generación de electricidad convencionales como la central térmica y el motor de combustión interna, debido a su mayor eficiencia, economía de combustible mejorada, menor dependencia del combustible convencional y menores emisiones de contaminantes medioambientales.

1.2. Escenario Energético Global Actual

La demanda energética mundial continúa creciendo rápidamente sobre todo a partir de la revolución industrial (Figura 1.1). A pesar de la crisis mundial del 2008, el sector energético creció en 1,4 % [1]. En los últimos 10 años el consumo global de energía primaria ha crecido a una tasa de 1,8 % por año. Sin embargo, en el 2017 la demanda energética mundial creció a una tasa del 2,1 % [2].

Queda claro que, incluso cuando se dan crisis económicas, la demanda energética mundial se mantiene en crecimiento; la diferencia persiste en la tasa a la cual crece esta demanda. El repunte cíclico mundial de la economía que empezó a mediados de 2016 continúa cobrando fuerza. Hace apenas un año y medio, la economía mundial se enfrentaba a un estancamiento del crecimiento y a turbulencias en el mercado financiero. Ahora el panorama es muy diferente, con una aceleración del crecimiento en Europa, Japón, China y Estados Unidos. Se mantienen condiciones financieras favorables en todo el mundo, y los mercados financieros, al parecer, no prevén mayores turbulencias en el futuro [3].

En la actualidad, el rápido crecimiento y la mejora de la prosperidad significan que el crecimiento en la demanda de energía proviene cada vez más de las economías en desarrollo, particularmente dentro de Asia, y no de los mercados tradicionales de la *OECD* (*Organisation for Economic Co-operation and Development*). China se mantiene hace ya casi 20 años como el mercado de energía con mayor crecimiento del mundo.

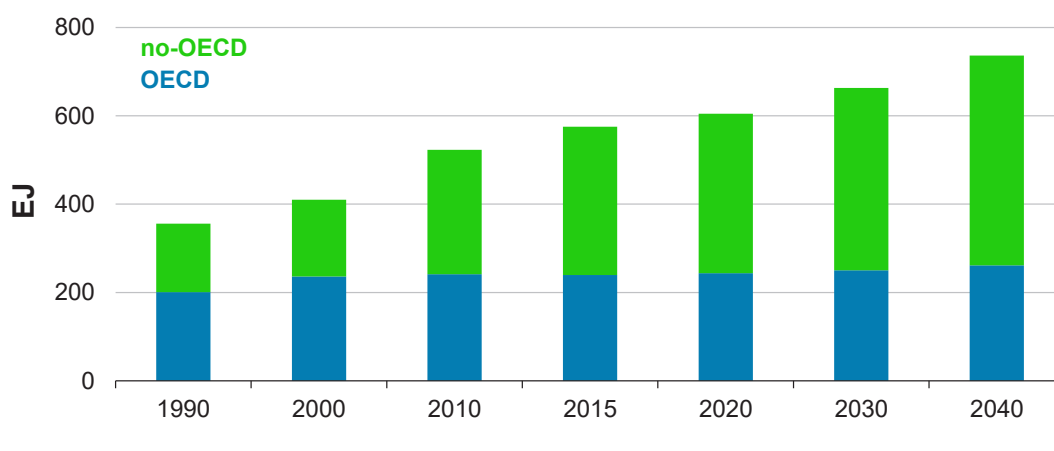


FIGURA 1.1: Consumo energético mundial. Adaptado de [4].

El último reporte sobre las perspectivas energéticas mundial de la Administración de Información Energética de EE. UU (*IEO2017 - International Energy Outlook 2017*) proyecta un crecimiento de casi el 30 % del consumo energético mundial desde la fecha al 2040. Esto sería equivalente a agregar otra China e India a la demanda global actual.

Estas proyecciones se encuentran sustentadas en fenómenos fácticos de la actualidad, donde la economía global crece a un promedio de 3,4 % por año, la población mundial se expande a 9 mil millones para el 2040 de los 7,4 mil millones de hoy y a los procesos de urbanización que agregan una ciudad del tamaño de Shanghai ($\sim 23,4$ millones de habitantes) a la población urbanizada mundial cada cuatro meses. La mayor contribución al crecimiento de la demanda proviene de India (~ 30 %), además otros países del sudeste asiático tendrán un crecimiento a una tasa que duplica la de China. En general, los países desarrollados de Asia representan 2/3 del crecimiento energético mundial seguido por Medio Oriente, África y América Latina (Figura 1.2) [5].

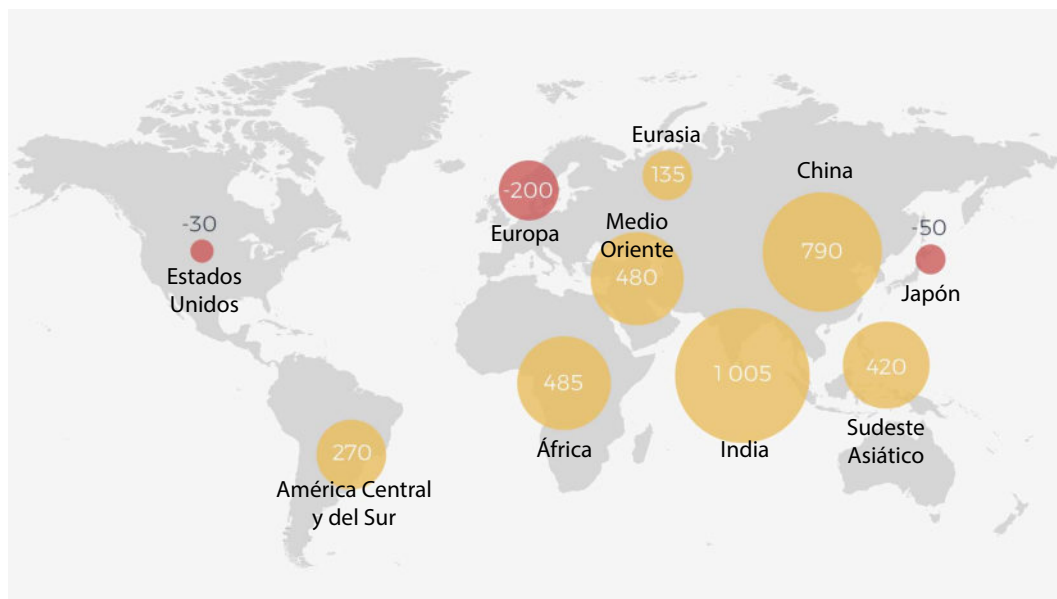


FIGURA 1.2: Cambio en la demanda energética mundial por regiones.
Adaptado de [6].

El sistema energético global actual continúa empleando en mayor medida fuentes de provisión que no son sustentables (Figura 1.3). Casi el 80 % del consumo de energía mundial proviene de la quema de combustibles fósiles esto es más de 500 EJ por año [7, 8]. La utilización de combustibles fósiles ha aumentado en 14 veces, lo

que significa un aumento promedio anual cercano al 2,6 %. La fuerza impulsora de la revolución industrial a mediados del siglo XX fue el carbón, en lo que va del siglo XXI el petróleo es la fuente primaria de obtención de energía.

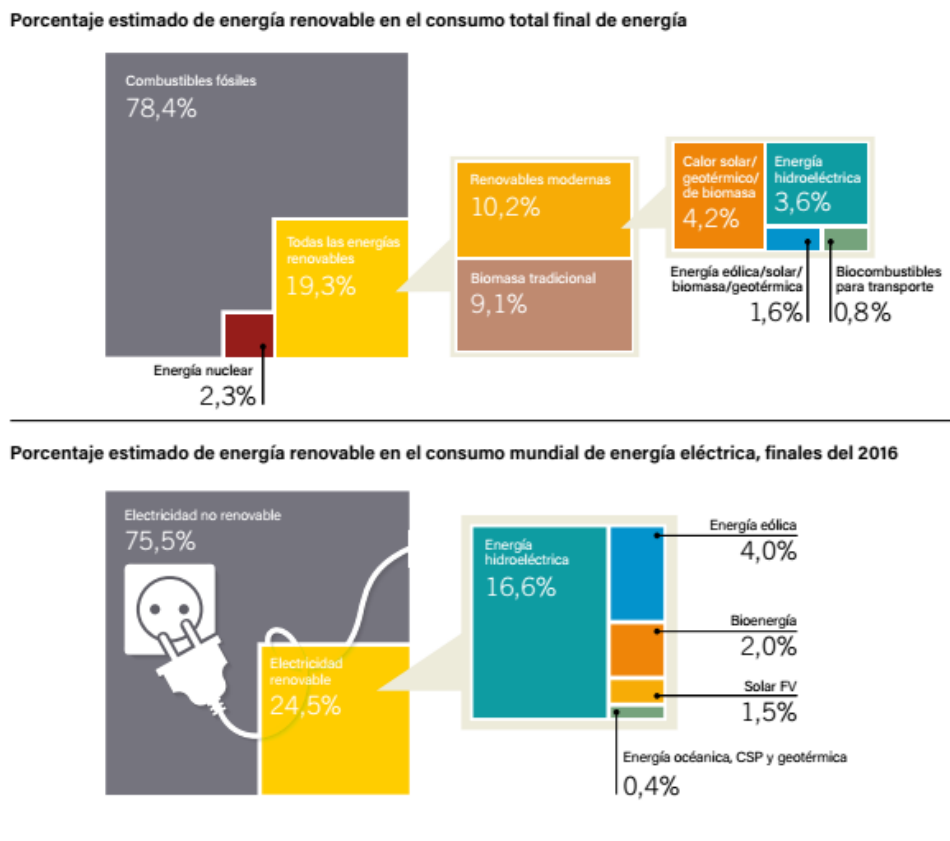


FIGURA 1.3: Porcentaje global estimado de energías renovables. Adaptado de [9].

En 1970 con la crisis mundial, la tasa de producción de petróleo cayó abruptamente. Sin embargo, más allá de las fluctuaciones existentes, el petróleo sigue siendo aún hoy el combustible más utilizado, alcanzando en 2017 un consumo de 98 millones de barriles por día (Figura 1.4). Con la tasa de consumo actual, es evidente que las reservas de combustible fósiles se agotan, y hasta las estimaciones más optimistas no dan plazos de más de 100 años.

Las actividades humanas desde el inicio de la Revolución Industrial han producido un incremento del 40 % en la concentración atmosférica de CO_2 , desde 280 ppm (1975) a 400 ppm (2015) Figura 1.5a. Este incremento ha ocurrido a pesar de la absorción de una gran porción de las emisiones por varios depósitos naturales que participan del ciclo del carbono Figura 1.5b. Las emisiones de CO_2 antropogénicas (producidas por actividades humanas) provienen de la combustión de combustibles

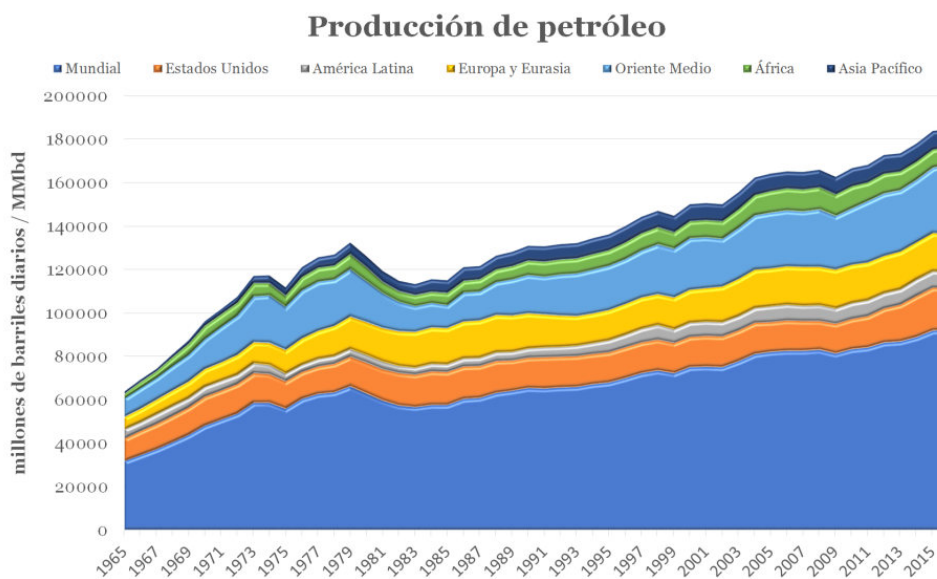


FIGURA 1.4: Producción global de petróleo. Gráfico creado a partir de los datos del informe de BP [2].

fósiles, principalmente carbón, petróleo y gas natural, además de la deforestación, la erosión del suelo y la crianza animal [10].

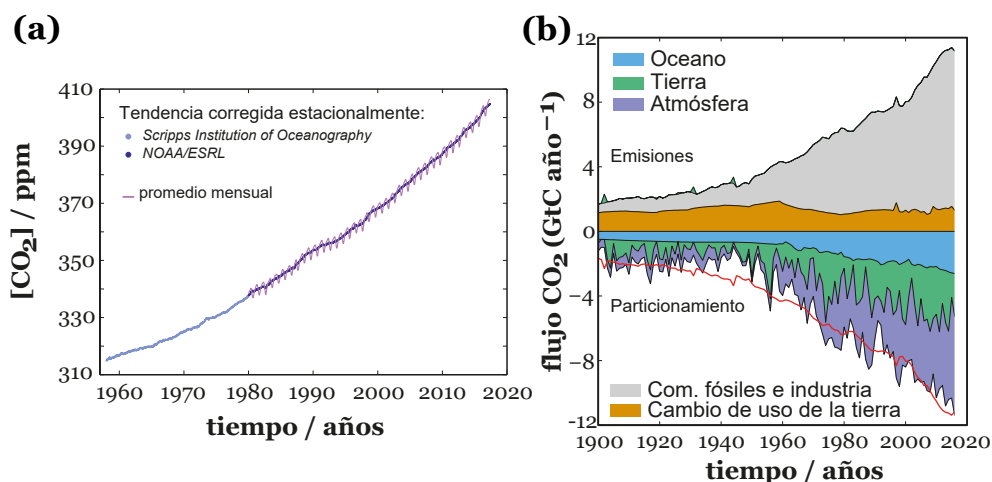


FIGURA 1.5: Concentración atmosférica de CO₂. (a) Valor promedio de CO₂ medido en múltiples estaciones. (b) Contenido global de carbono en función del tiempo, segregado según la fuente de emisión (combustibles fósiles y la industria (gris), las emisiones del cambio de uso del suelo (marrón)), y su partición entre la atmósfera (púrpura), la tierra (verde) y los océanos (azul oscuro). Adaptado de [10].

El inminente agotamiento de las reservas de combustibles fósiles sumado a la contaminación medioambiental que trae como consecuencia el uso de los combustibles convencionales y teniendo en cuenta que las reservas se encuentran distribuidas de

forma concentrada en ciertas regiones del planeta (inseguridad energética de países soberanos y posibles conflictos bélicos) hace que sea imperativo una transición a otras fuentes de energías alternativas que sean más sustentables. Para mediados de este siglo se espera que las energías renovables tomen más peso en la matriz energética mundial.

De acuerdo con el filósofo Ivan Illich [11], cada sistema, proceso o actividad humana continúa hasta un umbral después del cual cualquier crecimiento o actividad adicional se vuelve contraproducente, es decir, los efectos negativos de este crecimiento o actividad se vuelven mayores que los positivos. Esta idea puede ser aplicada al actual sistema de energía no sustentable (Figura 1.6). El uso de combustibles fósiles ha favorecido el desarrollo de la civilización humana, sin embargo, si se continúa en esta línea, se volverá perjudicial para la sociedad y el planeta [12].

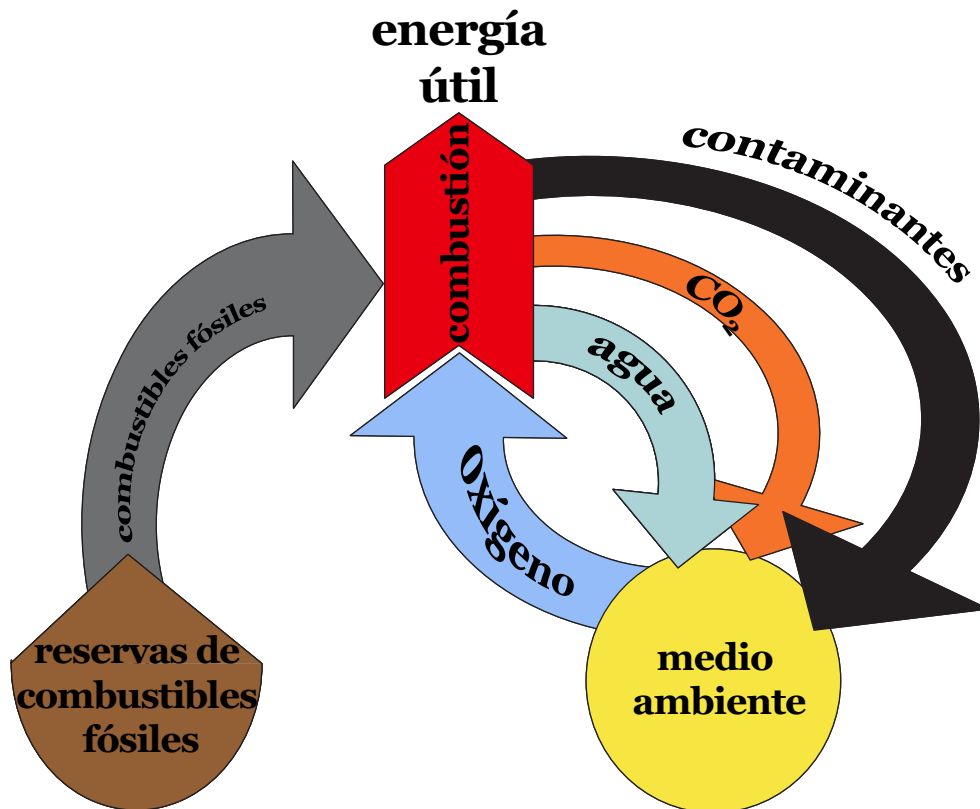


FIGURA 1.6: Actual escenario energético global no sustentable basado en combustibles fósiles. Adaptado de [12].

1.3. Energías Renovables

Las fuentes de energías renovables son todas aquellas que se reponen continuamente mediante procesos naturales en una escala de tiempo humana.

Los sistemas de conversión de energía que utilizan estas fuentes renovables emiten relativamente bajas o nulas cantidades de gases de efecto invernadero. Las energías renovables más importantes son la solar, eólica, geotérmica, biomasa e hidráulica. Además, pueden considerarse sistemas alternativos de generación por medio del hidrógeno como vector energético en motores alimentados directamente con hidrógeno u otro compuesto rico en hidrógeno o las celdas de combustible.

1.3.1. Energía Solar

Es una fuente gratuita de energía que puede ser convertida directamente en energía eléctrica por medio de paneles fotovoltaicos o en energía térmica por medio de colectores solares. Ésta última, además, puede convertirse en electricidad en sistemas de energía solar concentrada. La generación eléctrica en estos sistemas suelen ser más eficientes que por efecto fotoeléctrico pero son mucho más complejos y costosos. Es importante señalar que la energía solar da origen a otras energías renovables, éstas suelen ser clasificadas como energía solar indirecta (eólica, hidráulica y biomasa).

Debido a la intermitencia de la producción por medio de esta fuente de energía, se requieren sistemas de almacenamiento, por ejemplo, en baterías (eléctrico) o en sales fundidas (térmico). Pero además puede almacenarse como hidrógeno mediante su generación por electrolisis para luego ser utilizado en celdas de combustible.

1.3.2. Energía hidráulica

Existen en la actualidad una gran variedad de tecnologías que posibilitan la explotación de la energía hidráulica para generar, por ejemplo, electricidad. Todas se basan en el aprovechamiento de la energía cinética o potencial de corrientes o saltos de agua o de las mareas. Las principales son energía mareomotriz, undimotriz, corrientes marinas, hidroeléctrica, etc.

1.3.3. Energía Geotérmica

Es la energía térmica generada en el interior del planeta. Este calor puede ser aprovechado directamente para calentar algún fluido o para convertirlo en electricidad en centrales térmicas de potencia, similares a las centrales convencionales, pero sin el empleo de la quema de combustibles fósiles.

1.3.4. Biomasa

Es otra fuente de energía que proviene, de forma indirecta, de la energía solar. Los vegetales que poseen clorofila convierten, mediante la fotosíntesis, el CO_2 y el H_2O en compuestos orgánicos con alto contenido energético. La biomasa generada mediante estos procesos almacena a corto plazo la energía solar en forma de carbono, que luego puede ser transformado en energía térmica, eléctrica o combustible de origen vegetal. La energía almacenada en el proceso fotosintético puede, posteriormente, ser transformada en energía térmica, eléctrica o combustibles de origen vegetal.

1.3.5. Energía Eólica

La energía del viento puede ser convertida mediante las turbinas eólicas primero en energía mecánica y finalmente en energía eléctrica. Actualmente, la energía eólica es una de fuentes renovables más utilizadas a nivel mundial para diversificar la matriz energética. Al igual que la solar, presenta intermitencia en la generación de electricidad y, por lo tanto, de ser necesaria, puede ser almacenada o utilizada para producir H_2 por electrolisis.

1.4. Transición hacia un sistema Energético Global Sustentable

En comparación con los últimos 25 años, la forma en que el mundo deberá satisfacer su creciente necesidad energética cambió drásticamente en el escenario de las nuevas políticas energéticas, donde el rápido desarrollo e implementación de energías renovables junto a la eficiencia energética deben ser el eje central. Existe una

importante transición en el uso de las fuentes primarias de energías (Figura 1.7) pero si no se implementan mejoras en la eficiencia energética, las proyecciones actuales de consumo energético mundial podrían duplicarse.

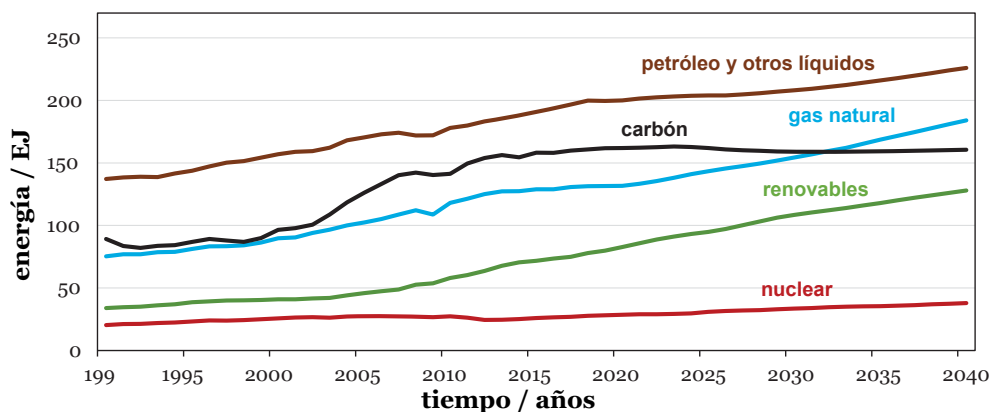


FIGURA 1.7: Consumo energético mundial en función del tiempo discriminado en las diferentes fuentes de producción. Adaptado de [4].

El impulso implacable para mejorar la eficiencia energética está provocando una desaceleración global del consumo global de energía y, por supuesto, la combinación de energía se está desplazando hacia combustibles más limpios y con menor cantidad de carbono, impulsados por las necesidades ambientales y los avances tecnológicos (Figura 1.8).

En el último año, afortunadamente, la transición energética comenzó a evolucionar en el sentido inverso, donde el carbón va perdiendo peso frente a la influencia de las energías renovables. El consumo de carbón cayó bruscamente por segundo año consecutivo, y su participación en la energía primaria cayó a su nivel más bajo desde 2004. De hecho, la producción y el consumo de carbón en el Reino Unido completaron un ciclo completo, volviendo a los niveles observados casi 200 años atrás, época de la Revolución Industrial, donde el sector energético del país alcanzó su primer día libre de carbón en abril del 2017. En contraste, la energía renovable globalmente liderada por la energía eólica y solar creció fuertemente, ayudada por los continuos avances tecnológicos. Aunque la proporción de energía renovable dentro de la energía total sigue siendo pequeña, alrededor del 4 %, representó casi un tercio del aumento de la energía primaria en el 2016 [2].

La civilización actual se enfrenta a una inevitable transición de fuentes de

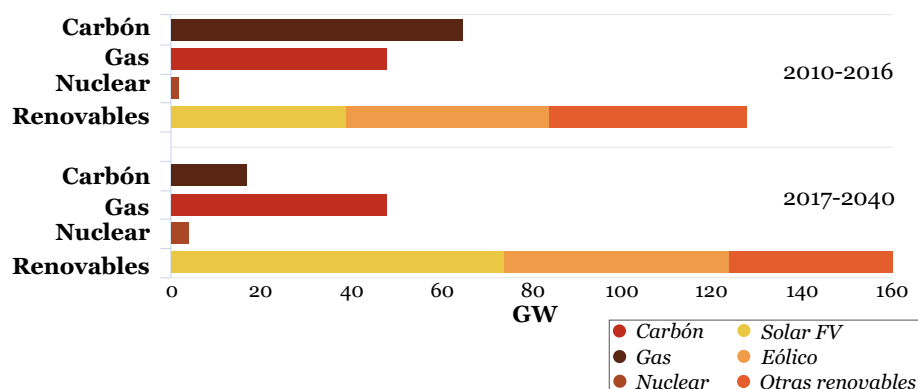


FIGURA 1.8: Energía global adicional anual en función de la fuente de generación. Adaptado [5].

energía convenientes pero no amigables desde el punto de vista ambiental y, en última instancia, escasas, a otras menos convenientes, pero preferiblemente limpias e inagotables. Hay varias fuentes de energía conocidas que satisfacen los requisitos de limpieza y abundancia, como la radiación solar directa, varias formas de energía solar indirecta (viento, olas, corrientes oceánicas, océano térmico, biomasa) y energía geotérmica, mareomotriz y nuclear. Las tecnologías para la utilización de estas fuentes se encuentran en diversas etapas de desarrollo y su competitividad (económica) con las tecnologías energéticas existentes varía de un caso a otro. El ingenio humano puede agregar nuevas fuentes a esta lista en el futuro [12]. En la Figura 1.9 se presenta esquemáticamente lo que sería un escenario energético global sustentable basado en fuentes de energía renovables.

En los últimos diez años el uso de las energías renovables ha crecido exponencialmente, contribuyendo a la diversificación de la producción de energía, sobre todo en el caso de la energía solar fotovoltaica y eólica que lo hacen en mayor proporción, con ~ 490 y 300 GW (2016), respectivamente (Figura 1.10).

Actualmente existen ciertas tendencias que favorecen el desarrollo de la energía renovable, a pesar de que los combustibles fósiles aún continúan con precios comparativamente bajos, hubo dramáticas reducciones de precios de varias tecnologías de energía renovable (especialmente energía solar fotovoltaica y eólica) y un aumento continuo de la atención al almacenamiento de energía [13]. Las energías renovables representan dos tercios de la inversión global en plantas de energía hasta 2040, ya que se convierten, para muchos países, en la fuente de menor costo para nueva generación [5].

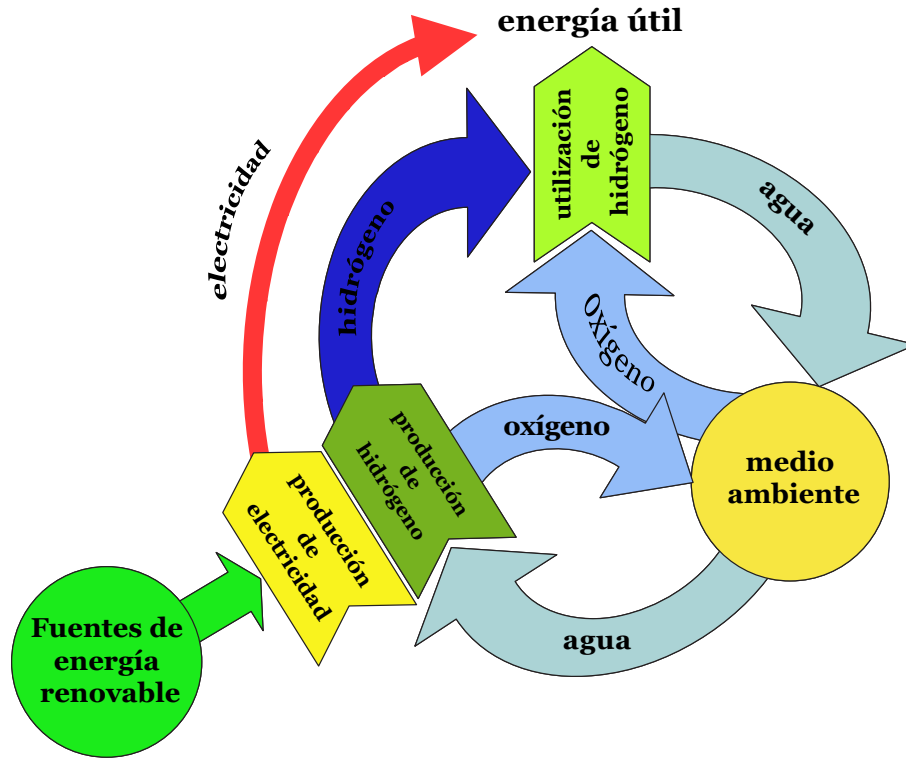
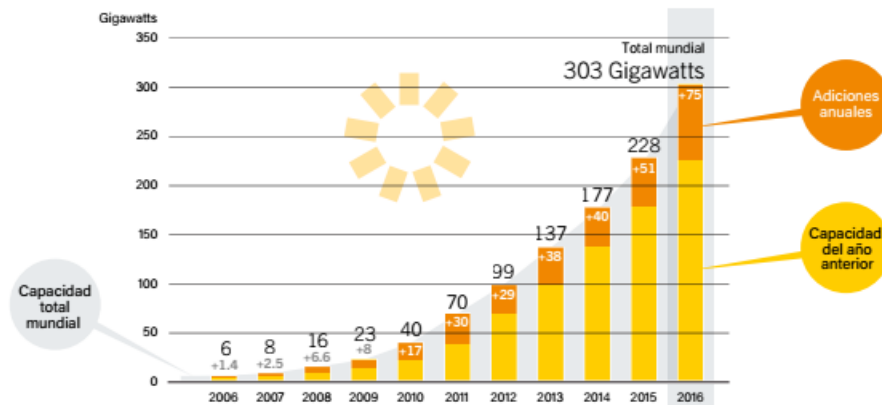


FIGURA 1.9: Futuro escenario energético global sustentable. Basado en energías renovables y tecnología del hidrógeno. Adaptado de [12].

Las energías renovables tienen el potencial para satisfacer las demandas energéticas del futuro. La energía solar absorbida por la atmósfera, los océanos y la tierra es $\sim 4 \times 10^6$ EJ/año¹ [14]. Esto representa el doble de energía, en un año, de toda la energía almacenada en fuentes no renovables incluidas carbón, petróleo, gas natural y uranio. Si tan solo el 10 % de los techos en el mundo estuviesen cubiertos con paneles solares fotovoltaicos, se podría generar más electricidad que la producida mundialmente en la actualidad ($1,8 \times 10^4$ TWh año⁻¹). La energía eólica presenta menor potencial global, uno 70 TW ($6,3 \times 10^5$ TWh año⁻¹) [15]. Sin embargo, toda esta potencial energía no puede ser aprovechada. Un estudio realizado por el Consejo Consultivo Científico Alemán para el Cambio Global (*Wissenschaftlicher Beirat der Bundesregierung Globale Umweltveränderungen, WBGU*) estimó que el potencial técnico global de producción de energía por tecnología eólica podría ser $\sim 4 \times 10^4$ TWh año⁻¹ [16], lo que representa casi el doble de la generación de electricidad actual producida por todas las fuentes. En cuanto a la energía hidroeléctrica, se estima que se podrían obtener potencialmente $\sim 4 \times 10^4$ TWh año⁻¹ pero técnicamente serían $\sim 1,5 \times 10^4$ TWh año⁻¹ [17]. La biomasa es potencialmente una gran fuente de energía

¹ 1 EJ (exajulio) equivale a 10^{18} J donde $J = W \cdot s$

Capacidad mundial de energía solar FV y adiciones anuales, 2006-2016



Capacidad mundial de energía eólica y adiciones anuales, 2006-2016

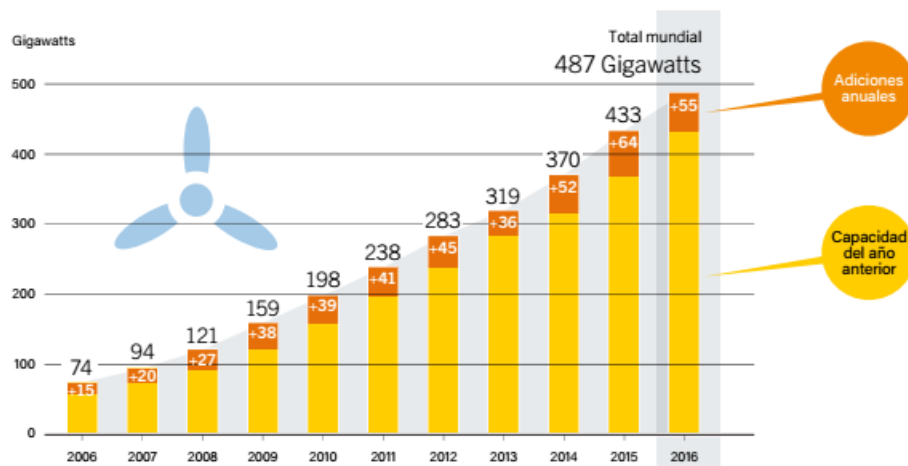


FIGURA 1.10: Capacidad mundial instalada de energía solar fotovoltaica y energía eólica y sus adicionales anuales en el período 2006 - 2016. Adaptado de [9].

con $\sim 3 \times 10^4$ EJ año⁻¹, si toda la producción de biomasa mundial se pudiese transformar en trabajo útil, técnicamente se obtendrían $\sim 1 \times 10^3$ EJ año⁻¹. Claramente esto no es posible ya que la biomasa es utilizada para alimentación y tiene un rol muy importante en los ecosistemas. En la Tabla 1.1² se presentan en forma de resumen el potencial disponible y técnico de las principales fuentes renovables. En cuanto al resto de las formas de energías renovables presentan menores potenciales y podrían no tener un impacto significativo a nivel global.

²Adaptado de [12].

CUADRO 1.1: Disponibilidad y potencial técnico de las diferentes fuentes de energías renovables.

	Potencial <i>EJ</i>	Potencial técnico <i>TWh año⁻¹</i>
Solar	3.850.000	400.000 ^a 94.000 ^b
Eólico	1.000	39.000
Hidráulico	144	15.000
Generación eléctrica global actual		18.800
Consumo final global de energía		96.000 ^c

^a 1/10 de los desiertos del mundo cubiertos por paneles fotovoltaicos.

^b 1/2 de los techos del mundo cubiertos por paneles fotovoltaicos.

^c sin tener en cuenta las pérdidas de energía durante las transformaciones energéticas.

1.5. Tecnologías del H₂

1.5.1. Producción sustentable de H₂

Uno de los principales inconvenientes que, generalmente, presentan los dispositivos de generación de electricidad que utilizan fuentes renovables es que son intermitentes, y que además la demanda de energía no suele coincidir con los periodos en los que éstos pueden producir electricidad. Además, los recursos renovables no suelen estar disponibles en las cercanías de las zonas urbanizadas o no es técnicamente factible su aprovechamiento en estas zonas, donde se consume la energía. Existe una desviación temporal y espacial entre la disponibilidad y la demanda. Además, las principales energías renovables no son aptas para abastecer de energía a los medios de transporte (el cual representa 1/3 del consumo energético total). Este escenario puede ser resuelto si se transforman las energías renovables en un vector energético o forma de energía que pueda ser almacenada, transportada y entregada para ser convertida en una forma útil de energía bajo demanda. Además de su conversión a electricidad (la cual no puede ser almacenada en grandes cantidades), las energías renovables pueden transformarse en hidrógeno, mediante la electrólisis del agua u otras moléculas orgánicas de bajo peso molecular (por ejemplo alcoholes), como un mecanismo viable de almacenamiento de energía. El hidrógeno es un vector energético limpio, eficiente y versátil que puede ser transportado y almacenado para su posterior utilización como fuente de energía en celdas de combustible obteniendo de este modo electricidad bajo demanda o en zonas aisladas.

Existe una gran variedad de mecanismos potenciales de almacenar el hidrógeno en forma segura y eficiente. El hidrógeno puede ser almacenado como hidrógeno comprimido, hidrógeno enfriado criogénicamente [18, 19, 20], en hidruros [19, 20], en nanomateriales de carbón [21, 22, 23, 24], entre otros. La densidad energética de muchas de estas formas de almacenamiento son relativamente baja ($\sim 15\text{-}55\text{ g}_{H_2}\text{L}^{-1}$), y muchos de los materiales porosos requieren temperaturas elevadas para que la desorber el hidrogeno sea factible [18]. Una alternativa es utilizar líquidos ricos en hidrógeno como hidracinas, amoniaco y metanol, entre otros. El metanol posee una masa volumétrica de $79\text{ g}_{H_2}\text{L}^{-1}$, lo que representa 10 veces más masa de hidrógeno por litro que el propio hidrógeno líquido ($7\text{ g}_{H_2}\text{L}^{-1}$) [1].

1.5.2. Generación de electricidad

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico que convierte de forma directa la energía química de un combustible, tal como hidrógeno, metano, metanol, etanol, hidrocarburos, gas de carbón, carbón, etc., en electricidad. La celda de combustible es la tecnología de conversión de energía más eficiente y menos contaminante por lo que es una candidata potencial y viable para afrontar el rápido crecimiento de los requisitos de potencia y minimizar el impacto en el medio ambiente del elevado consumo de energía. Sin embargo, la tecnología de celda de combustible no es nueva. Ya han pasado casi 180 años desde que Sir William Grove³ creó un dispositivo que denominó *batería gaseosa*, el cual es considerado como la primer celda de combustible. De hecho, la celda de combustible es una de las tecnologías de generación de electricidad más antiguas. Curiosamente, el desarrollo tecnológico de las celdas de combustible ha quedado relegado en comparación a las tecnologías conocidas de conversión de energía, tales como el vapor y los motores de combustión interna. Las razones pueden ser atribuidas, en principio, a problemas en los materiales y a factores económicos. Sin embargo, en los últimos 20-30 años, ha recibido una gran atención en todo el mundo como un sistema de conversión de energía eléctrica alternativa, debido a su gran potencial para generar electricidad en aplicaciones portátiles, transporte y

³Sir William Robert Grove nació el 11 de julio de 1811 en Swansea, Glamorgan, Gales y falleció el 1 de agosto de 1896 en Londres. Fue un físico británico y juez del Tribunal Supremo británico, quien es considerado el padre de las celdas de combustible ya que en 1839 fue el primero en contruir un dispositivo de este tipo.

sistemas estacionarios. En los últimos 20 años se ha dado un salto cuántico en el conocimiento fundamental y en el desarrollo de materiales nanoestructurados avanzados para las celdas de combustible [25].

El hidrógeno gaseoso es el combustible más utilizado para la aplicaciones de celdas de combustible, pero la producción de hidrógeno de alta pureza requiere el consumo de una gran cantidad de energía y la distribución y almacenamiento de hidrógeno es además problemática debido a que es un gas explosivo. Existe además ciertas limitaciones económicas que deben superarse ya que la infraestructura para una economía del hidrógeno costará miles de millones de dólares ya que debe reemplazarse el suministro de combustible líquido por el combustible gaseoso [1]. Una de las formas de resolver este inconveniente es con el uso de metanol como combustible ya que a temperatura ambiente es un líquido y puede ser convertido a hidrógeno o ser usado directamente como combustible en las denominadas Celdas de Combustible de Metanol Directo (*DMFC*, *Direct Methanol Fuel Cell*). El metanol es fácil de almacenar, manipular y transportar, debido a que puede utilizarse la infraestructura existente para transporte de combustibles líquidos convencionales (petróleo y sus derivados). Además su producción es económica. El metanol posee una densidad energética específica similar a la del hidrógeno (1,216 V) y la segunda eficiencia energética reversible más alta de los combustibles hidrocarbonados (después del etanol) [1, 26].

Las DMFC utilizan un electrolito sólido que consiste en una membrana polimérica capaz de transportar protones a través de ella (PEM Membrana intercambiadora de protones). Estas características hacen que las DMFC sean, a futuro, una alternativa potencial muy atractiva como fuente de energía, especialmente, para aplicaciones móviles pudiendo además reemplazar a las baterías recargables (por ejemplo baterías de ion litio⁴).

Debido a que el metanol es oxidado directamente en el ánodo de la DMFC no se necesita un sistema de reformado de combustible, los cuales son sistemas grandes y con un costo de operación muy alto. Las DMFC, al igual que las más conocidas PEMFC, están compuestas esencialmente de dos electrodos (ánodo y cátodo) intercalados por una membrana del tipo PEM. El metanol ingresa al ánodo donde es oxidado a iones H^+ , CO_2 y electrones. Estos últimos viajan hacia el cátodo a través de un conductor

⁴Conocidas en ingles como *lithium-ion batteries* o *Li-ion batteries* y abreviadas generalmente como *LIB*.

eléctrico externo y los protones lo hacen a través de la membrana polimérica. El compartimiento catódico es alimentado con O_2 (o aire) el cual al ponerse en contacto con el material catalítico, los H^+ y los e^- , se reduce generando como producto de reacción agua y calor.

1.6. Economía del metanol

1.6.1. Introducción

Las profecías apocalípticas de que la humanidad en el futuro cercano sufrirá, por la falta de energía, el calentamiento global y la escasez de alimentos, podrían llegar a tener una solución a través de la economía del metanol. El metanol puede ser sintetizado a partir de dióxido de carbono y ser usado como fuente para generar electricidad, productos químicos básicos de interés industrial y hasta proteínas para la alimentación animal.

El término “economía del metanol” surgió con el objetivo de caracterizar una economía futura en la que el metanol reemplace a los combustibles fósiles como un medio de almacenamiento de energía, combustible de transporte terrestre y material de base química. En 1986, Friedrich Asinger propuso al metanol como la materia prima energética y química del futuro [27]. En la década de 1990, el ganador del Premio Nobel George A. Olah [28] comenzó a promover el término “economía del metanol” afirmando que existe una alternativa superior a las economías del hidrógeno o etanol propuestas hasta ahora [29].

Existe una gran preocupación por la disponibilidad, en el futuro, de las materias primas derivadas de los recursos fósiles y la contaminación por dióxido de carbono. Pero a pesar de que el metanol podría cumplir con casi todos los requerimientos necesarios como potencial solución para estos problemas (ver Figura 1.11), el concepto de una economía del metanol, una de las ideas más antiguas y versátiles, no ha sido aún discutida con la profundidad necesaria [30, 31].

El metanol es un compuesto químico orgánico transparente, soluble en agua y fácilmente biodegradable, es líquido a temperatura y presión ambiente. Está compuesto por cuatro partes de hidrógeno, una parte de oxígeno y una parte de carbono

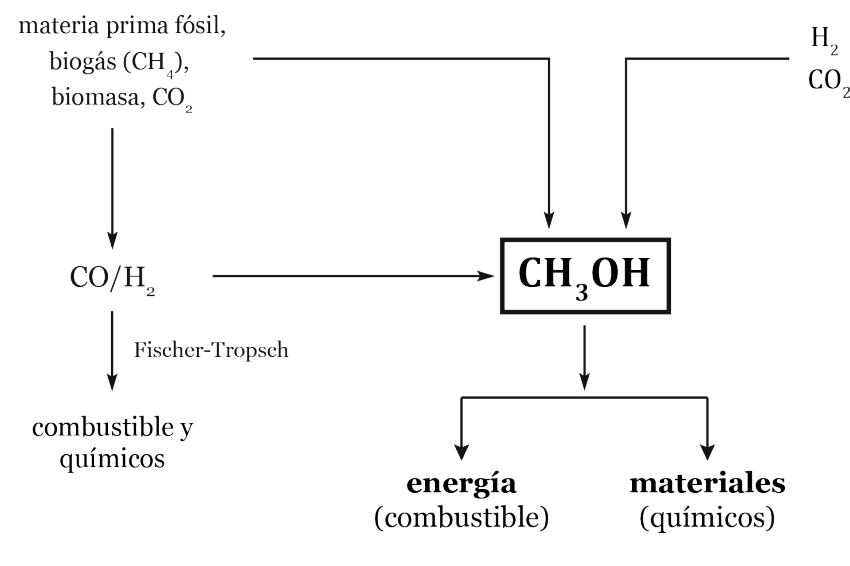


FIGURA 1.11: Economía del metanol.

(Figura 1.12), siendo el compuesto más simple dentro del grupo de la química orgánica denominado alcoholes.

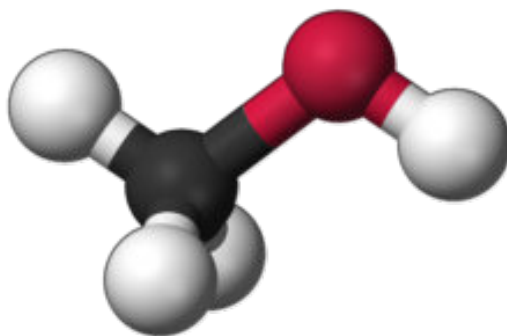
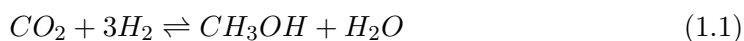


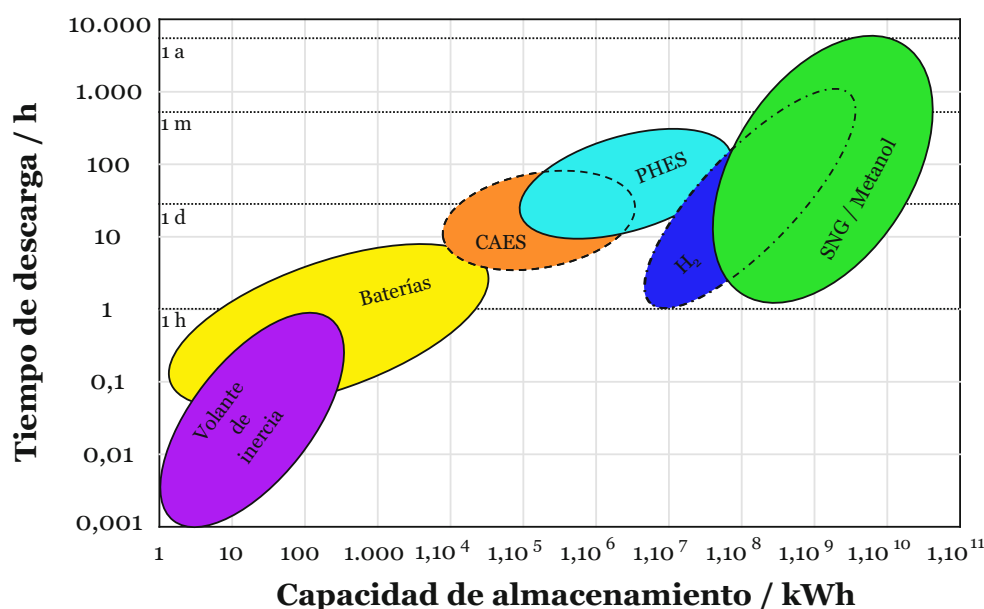
FIGURA 1.12: Esquema tridimensional de la molécula de metanol.

Las rutas principales para la producción de metanol se basan en el gas de síntesis que se puede producir a partir de cualquier fuente que contenga carbono, como por ejemplo compuestos fósiles, CO_2 o biomasa. La conversión directa de dióxido de carbono en metanol (Ecuación 1.1) sería una alternativa ideal ya que esto no sólo proporciona materia prima “infinita” sino que además mitigaría el problema de la contaminación por dióxido de carbono.



El metanol se utiliza para fabricar otros productos químicos derivados, que a

su vez son utilizados para generar miles de productos empleados en la vida cotidiana tales como materiales de construcción, espumas, resinas, plásticos, pintura y una gran variedad de productos farmacéuticos y de salud. El metanol es también un combustible biodegradable y de combustión limpia. Cada vez más las ventajas medioambientales y económicas del metanol lo convierten en un combustible alternativo muy atractivo para impulsar vehículos, generar calor y producir electricidad. Además, el problema del almacenamiento de energía y las fluctuaciones de las energías renovables podrían resolverse debido a que el metanol es una molécula de almacenamiento de energía (Figura 1.13). Finalmente, el metanol puede ser utilizado para producir proteínas para la nutrición animal potenciando de este modo la producción alimenticia que deberá hacer frente a la demanda futura de la población en constante expansión.



CAES: *Compressed Air Energy Storage* (Almacenamiento de energía de aire comprimido)
 PHES: *Pumped Hydroelectric Energy Storage* (Central hidroeléctrica reversible)
 SNG: *Synthetic Natural Gas* (Gas natural sintético)

FIGURA 1.13: Sistemas de almacenamiento de energía. Tiempo de descarga en función de la capacidad de almacenamiento para diferentes sistemas. Adaptado de [31].

1.6.2. Producción de metanol

El metanol puede ser producido a partir de una gran cantidad de materias primas, lo cual lo convierte en uno de los productos químicos y fuente de energía más flexible disponible en la actualidad. Para producir metanol, primero se requiere crear

gas de síntesis (*syngas*), el cual es una mezcla de CO , CO_2 e H_2 . En la actualidad, el metanol es producido a escala industrial principalmente empleando gas natural como materia prima [32]. Una planta de metanol de escala mundial produce $5 \times 10^3 \text{ t día}^{-1}$ ⁵ de metanol mediante el reformado de gas natural con vapor. Pero el metanol tiene la ventaja distintiva de la poligeneración ya que puede obtenerse de cualquier recurso que pueda convertirse en gas de síntesis (Figura 1.14). Empleando las tecnologías maduras de gasificación, el gas de síntesis puede producirse a partir de cualquier producto que haya sido alguna vez una planta, esto incluye biomasa, desechos agrícolas, residuos de la industria maderera, desechos sólidos urbanos, entre otras. El gas de síntesis también puede producirse combinando el CO_2 residual proveniente de las actividades industriales o las plantas de generación de electricidad (captura de CO_2) con el hidrógeno producido a partir de la electrólisis del agua utilizando como fuente de electricidad energías renovables.

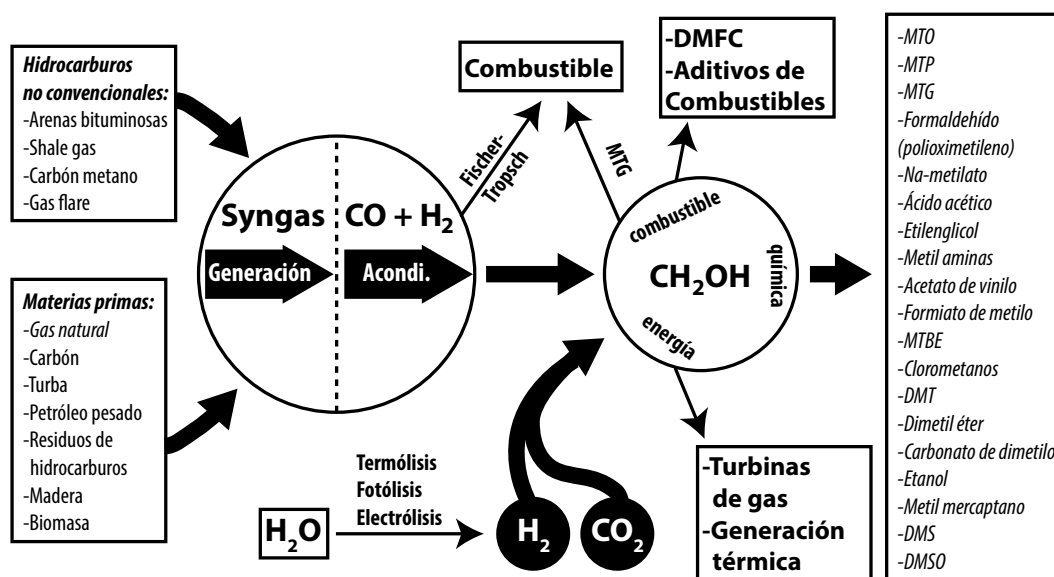


FIGURA 1.14: Tecnología del metanol. Transformación de materias primas para la producción de energía, metanol y productos químicos de interés industrial. Adaptado de [31].

El uso de biomasa como materia prima para combustibles o para la industria química se ve obstaculizado debido a la falta de selectividad y rendimiento en su procesamiento ya que la biomasa consiste en una amplia gama de compuestos orgánicos, tal como ocurre con el petróleo crudo y el carbón, por lo que se debe descomponer en productos químicos básicos. El antiguo nombre de metanol es alcohol de madera lo

⁵t es la abreviación oficial de la unidad de masa “toneladas”. En la bibliografía también suele utilizarse T, Tn o Ton.

que señala su pasado histórico. Existen rutas de síntesis enzimática partiendo de biomasa hasta llegar a metanol, pero se encuentran en etapa de maduración para su uso industrial. La conversión química directa de metano (por ejemplo biogás) en metanol es un gran desafío para los investigadores. Muchos conceptos para la biorrefinería invocan al metanol como un producto intermedio [33].

El metanol puede producirse tanto a pequeña escala en unos cientos de litros por día como a escala mundial en mega fábricas que producen 6 millones de litros por día. Es importante resaltar que en todas partes del mundo existe la materia prima y la tecnología para poder producir metanol.

1.6.3. Usos del metanol

Desde el siglo XIX, el metanol es uno de los productos químicos industriales más utilizados en todo el mundo. El consumo mundial de metanol se encuentra en constante expansión (Figura 1.15) superando en la actualidad los 70 MMt año⁻¹ ⁶ [34], con una capacidad global instalada de 110 MMt año⁻¹ [35]. Se estima una tasa de crecimiento del 6 % interanual alcanzando para el 2023 una demanda de ~ 110 MMt [34].

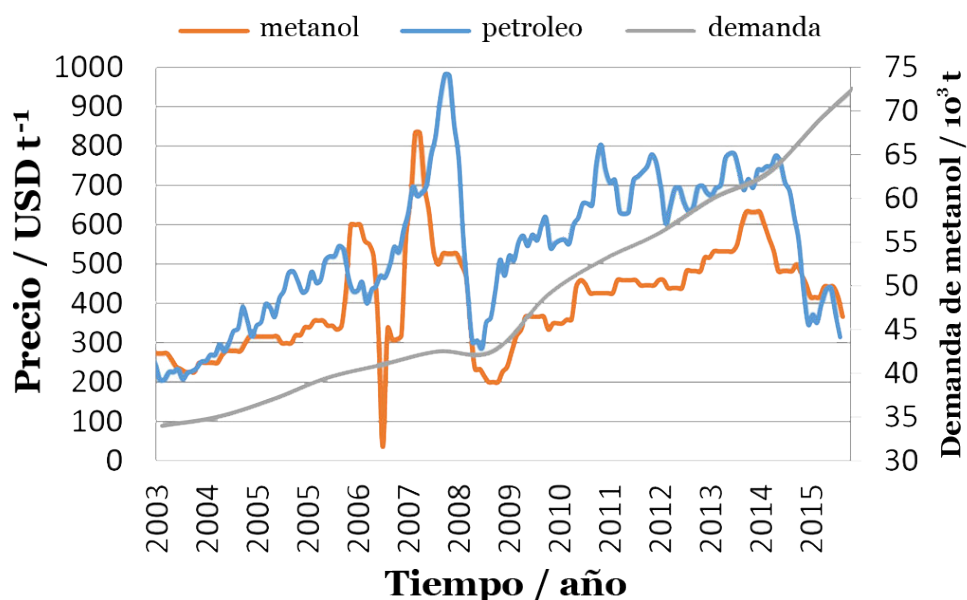


FIGURA 1.15: Demanda y precio histórico actual del metanol. A modo comparativo se presenta además el precio histórico del petróleo. Adaptado de [36].

⁶MMt = millones de toneladas.

El metanol es utilizado para manufacturar muchos productos industriales y de uso diario y es además una fuente de energía alternativa de combustión más limpia.

El metanol es utilizado como materia prima para producir diversos productos químicos, derivados primarios, secundarios y terciarios [35]. El uso principal es la producción de formaldehído, seguido por las olefinas y el ácido acético, los cuales a su vez son utilizados para producir una gran cantidad de productos como resinas, siliconas, adhesivos, solventes, espumas, etc. Figura 1.16.

El metanol tiene el potencial para proveer de químicos básicos como olefinas y aromáticos por medio de tecnologías probadas. En los últimos años, el uso de metanol para la producción de olefinas (*Methanol to Olefins*, *MTO*) ha crecido rápidamente, por ejemplo, en China se ha construido recientemente una planta de producción de 5×10^5 t de olefinas a partir de metanol.

En el sector energético, el metanol puede ser utilizado para alimentar directamente celdas de combustible, motores de combustión interna y motores de ignición por compresión para generar energía. Las celdas de combustible de metanol directo (DMFC) se encuentran en etapa de comercialización, especialmente como fuente de energía para dispositivos electrónicos portátiles como celulares y laptops. La mayoría de los fabricantes de productos electrónicos portátiles se encuentran involucrados en el desarrollo de las celdas de combustible de metanol directo.

Aproximadamente el 45 % del metanol utilizado en el mundo es empleado en aplicaciones relacionadas con energía. Durante la subida de precios del petróleo crudo en los años 70, el metanol recibió gran atención como sustituto de los combustibles convencionales. Tanto en 1970 como en el 2010 con la subida considerable del precio del barril de petróleo, se ha estudiado con mayor énfasis la potencialidad de sustituir la gasolina por metanol. Un estudio realizado por *United States Environmental Protection Agency* (EPA, Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos) concluyó que es más segura la utilización de metanol, como combustible en motores, que la gasolina [37]. Recientemente, el *Methanol Conversion Group* (Grupo de Conversión de Metanol) ha estudiado la viabilidad técnica de utilizar metanol como combustible, concluyendo que es técnicamente posible la sustitución directa de la gasolina por metanol [38]. Uno de los principales inconvenientes para realizar esta transición es la gran cantidad de energía necesaria para producir hidrógeno gaseoso

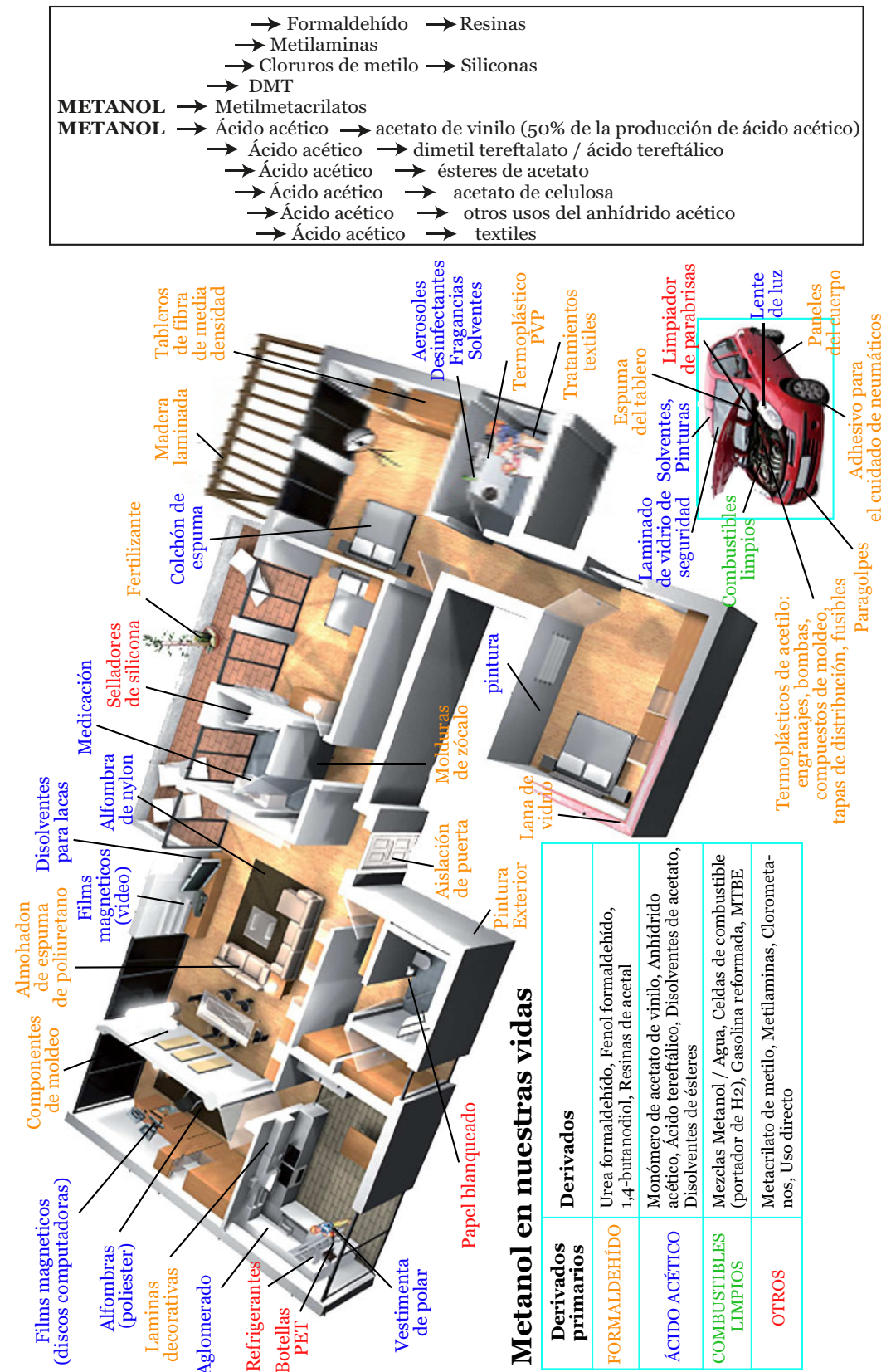


FIGURA 1.16: Usos del metanol a nivel industrial y en la vida cotidiana. Adaptado de [35].

(materias primas para la producción de metanol) con las tecnologías que se emplean hoy en día a escala industrial, pero esto podría cambiar con la incorporación de las energías renovables en la electrólisis del agua.

El metanol puede ser usado directamente como combustible para los vehículos o mezclado con la gasolina para producir un combustible más eficiente con alto octanaje y menores emisiones que la gasolina convencional. Las mezclas de gasolina y metanol son utilizados de forma masiva en China y ya ha sido introducido en muchos otros países. El metanol está emergiendo como un combustible marino de combustión limpia que puede cumplir de manera rentable las regulaciones de emisiones cada vez más estrictas de la industria naval.

El metanol es utilizado para producir MTBE (metil terc-butil éter), el cual es un aditivo de las gasolinas que mejoran la calidad del aire y DME (dimetil eter) que es un combustible limpio con propiedades similares al propano. El metanol es también un componente clave en biodiesel, un combustible renovable que puede ser utilizado en lugar del diésel convencional o como mezclas de éste.

1.7. Conclusión

No existe en la actualidad una fuente disponible económica y práctica que pueda reemplazar la materia prima de origen fósil. En el pasado, la disponibilidad de enormes reservas de materia prima fósil creaba la ilusión de un suministro ilimitado. Sin embargo, la creciente demanda debido a la expansión de la población y el consumo de energía per cápita concientizaron a la sociedad de que las materias primas fósiles son finitas. La quema de combustibles fósiles también causa un problema climático muy grave que debe abordarse. La historia enseña que los seres humanos reaccionan a un problema importante solo cuando una crisis ya está sobre ellos. El sistema de energía del futuro será muy diferente al de hoy. Los combustibles fósiles no se agotarán de un día para el otro. Existen muchas opciones disponibles, como la conservación de energía, una economía del hidrógeno, una economía de biocombustibles, energía nuclear, energía derivada del sol y una economía del metanol, por nombrar algunas. En teoría, hay muchas soluciones y muchos caminos ideales para ello; sin embargo, muchos serán poco realistas y no serán prácticos por razones de economía, ecología, tamaño

del mercado, etc. Será un gran desafío encontrar la solución más económica y ecológica en un sistema extremadamente complejo. Hay una gran cantidad de inercia presente en el desarrollo de alternativas a las materias primas fósiles considerando el tamaño del mercado. Pueden pasar décadas antes de que estos cambios se hagan realidad. No habrá un camino fácil, pero se debe reaccionar ahora para tener la tecnología disponible cuando sea necesaria. A los gobiernos y políticos se les pedirá que financien enfoques sustentables; sin embargo, hay que recordar que en la década de 1970 se tomó la decisión política de implementar un sistema energético basado principalmente en combustibles fósiles y energía nuclear, lo que hoy parece desactualizada. Una economía del metanol es una opción con muchas ventajas y algunas desventajas. El metanol, obtenido por hidrogenación del CO_2 empleando como materia prima el H_2 proveniente de la electrólisis del H_2O asistida por energía solar y el CO_2 de las emisiones de las industrias, se ve tentador desde el punto de vista de la energía y de la reducción de la contaminación [31].

Capítulo 2

Celda de combustible

2.1. Introducción

La celda de combustible es un dispositivo electroquímico de conversión de energía capaz de transformar de forma eficiente y en una única etapa la energía química de un combustible en energía eléctrica. Es una alternativa ecológica a las tecnologías tradicionales altamente contaminantes. Estos dispositivos electroquímicos generan nula o bajas emisiones. La celda más difundida es la que utiliza como combustible H_2 y producen únicamente electricidad, agua y calor (Figura 2.1).

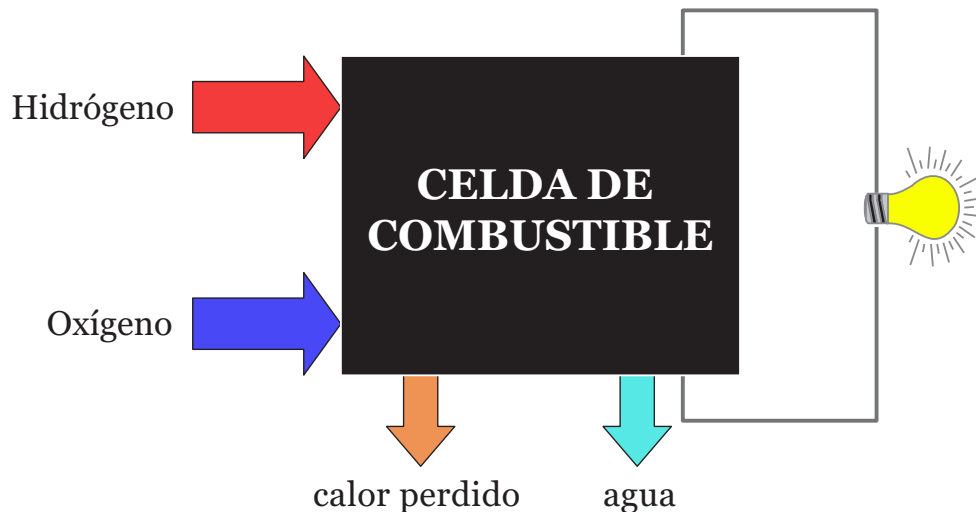


FIGURA 2.1: Celda de Combustible representada como esquema de bloques. Adaptado de [12].

La ciencia y la tecnología de las celdas de combustible son fascinantes y evolucionan constantemente. El diseño, los materiales y los componentes de los sistemas

de celda de combustible son mejorados continuamente con el fin de aumentar la eficiencia, durabilidad y bajar los costos. En el corazón de la constante evolución de la tecnología de celdas de combustible se encuentra una ciencia fundamental multidisciplinaria igualmente fascinante y rica extraída de varias disciplinas de la ingeniería [39].

Esto queda demostrado por el interés científico que se ve reflejado por los trabajos de investigación que se han publicado en las últimas décadas, un esquema que se ve reflejado de igual manera con los desarrollos tecnológicos expresados por el número de patentes registrados a nivel mundial relativo a las celdas de combustible.

La Figura 2.2 muestra la cantidad de patentes registradas anualmente en el periodo 2005-2014 relacionadas con celdas de combustible en comparación con el total anual de patentes registradas a nivel mundial. Estos datos fueron tomados del *Fuel Cell Industry & Patent Overview 2015* publicado por HGF [40]. Todas las tecnologías patentadas se encuentran clasificadas por un sistema internacional denominado IPC (*International Patent Classification*), las celdas de combustible se encuentran en el IPC *H01M8* por lo tanto para la realización del análisis de patentes se tomó en cuenta este clasificador para aislar las patentes relacionadas con celdas de combustible. Los datos fueron extraídos del *PatentScope* del *World Intellectual Property Organization* (WIPO, Organización Mundial de la Propiedad Intelectual) tomando en cuenta las patentes PCT (*Patent Cooperation Treaty*) un sistema internacional que permite a los solicitantes presentar una solicitud de patente abarcando cerca de 150 países en todo el mundo.

En los últimos años se observó un crecimiento acelerado de registro de patentes en Japón y Corea del Sur generado por la industria automotriz de estos países que se encuentran impulsando el desarrollo de los autos eléctricos. Alrededor del año 2007 se ve un rápido aumento en el desarrollo de esta tecnología debido al creciente sentimiento de la industria de que el Nafion® y otras membranas PFSA pueden no ser adecuadas y podrían ser la barrera para la viabilidad técnica y comercialización masiva de estas celdas de combustible [41]. Posteriormente se percibe un leve descenso debido a la crisis mundial del 2009; con el aumento del crudo la tasa de registro de patentes vuelve a ser positiva y se mantiene esta tendencia hasta la actualidad. Esta tendencia positiva corresponde a la necesidad de tecnologías alternativas para

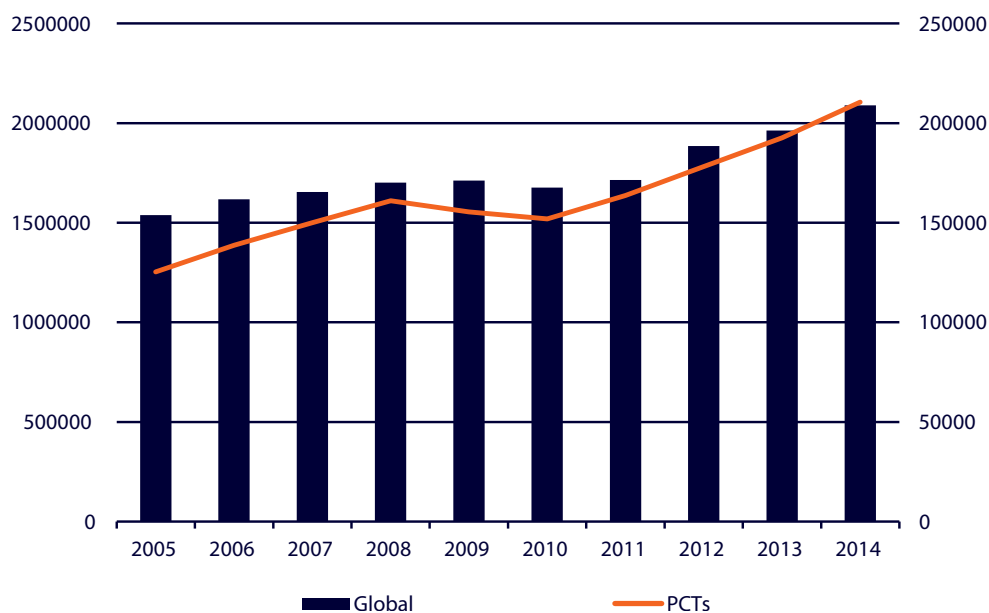


FIGURA 2.2: Patentes PCT sobre celdas de combustible y todas las tecnologías publicadas entre 2005 y 2014. Adaptado de [40].

independizarse de los combustibles fósiles.

Una tendencia similar se observa en la investigación académica reflejado por el número de artículos de investigación sobre celdas de combustibles publicado anualmente en todo el mundo. La Figura 2.3 muestra el número de trabajos científicos publicados anualmente para diferentes tecnologías de celda de combustible. Los datos fueron extraídos de *Google Scholar*. El número de *papers* publicados en la última década ha crecido progresivamente año a año, siendo las tecnologías SOFC, DMFC y PEMFC las más prominentes. Puede observarse que al igual que en el análisis de patentes, existe para el caso de las DMFC un pico de máximo crecimiento alrededor del año 2007 y para los años sucesivos sigue la misma tendencia. Las celdas de combustibles menos atractivas han sido las MCFC, AFC y PAFC. En la última década, las SOFC han sido las más ampliamente estudiadas, esto se debe a que aún es una tecnología relativamente joven. Las DMFC sobrepasaron a las PEMFC en el 2004 siendo el segundo tipo de celdas más publicadas. En el año 2011 las PEMFC volvieron a ganar terreno impulsadas por las compañías automotrices [40].

La rápida aceleración en el desarrollo de las celdas de combustible no disminuirá en el futuro cercano. Existen diversos factores que impulsan la implementación de tecnologías alternativas de conversión de energía. Se pueden mencionar la necesidad de disminuir la contaminación ambiental, de diversificar la matriz energética

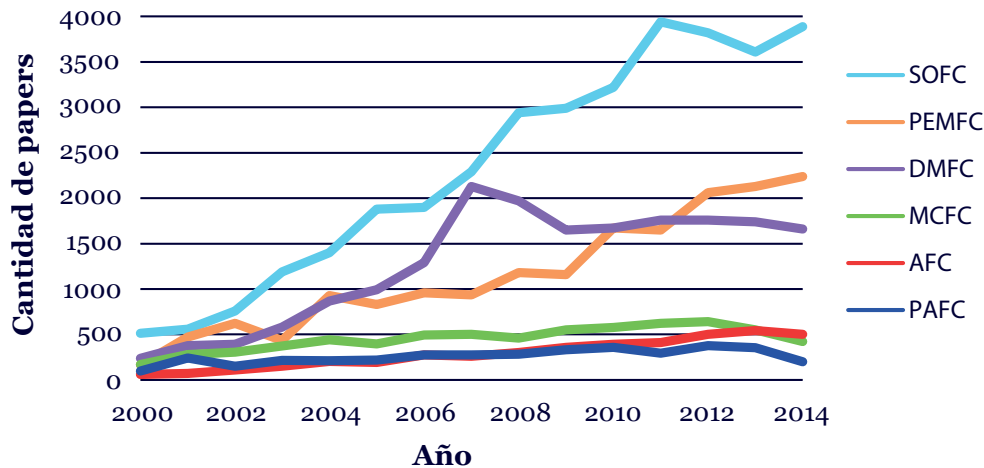


FIGURA 2.3: Artículos científicos publicados anualmente en todo el mundo sobre diferentes tecnologías de celdas de combustible. Adaptado de [40].

mundial minimizando aquellos suministros que emplean combustibles de origen fósil y el potencial de alta eficiencia de estas nuevas tecnologías.

2.2. Principio de funcionamiento

Esta tecnología resulta atractiva debido a su relativa simplicidad, viabilidad, alto rendimiento, además las celdas de tecnología PEM son de rápido arranque y han demostrado potencial para ser utilizadas en casi cualquier aplicación [12].

Todas las celdas de combustible funcionan de la misma manera, algunos principios generales de ingeniería pueden ser aplicables a todos los tipos de celdas.

Las celdas de combustible constan esencialmente de dos electrodos (un ánodo y un cátodo) que se encuentran separados por medio de un electrolito, el cual cumple la función de conectarlos iónicamente.

El ánodo, electrodo negativo, es alimentado con un combustible, H_2 (o compuestos ricos en H_2), mientras que el cátodo, electrodo positivo, se alimenta con O_2 (o aire). El combustible, por ejemplo H_2 , al alcanza la superficie del ánodo se oxida espontáneamente generando H^+ y e^- , los primeros migran a través del electrolito hacia el cátodo mientras que los electrones hacen lo propio conducidos a través de un circuito eléctrico externo. En el cátodo, el O_2 se pone en contacto sobre la superficie

del electrodo con los H^+ y e^- , provenientes de la reacción anódica, y se genera la reacción de electroreducción de oxígeno (ORR) que tiene como producto únicamente agua y calor (por ser una reacción exotérmica). En la Figura 2.4 se representa esquemáticamente el principio básico de operación de una celda de combustible de H_2/O_2 .

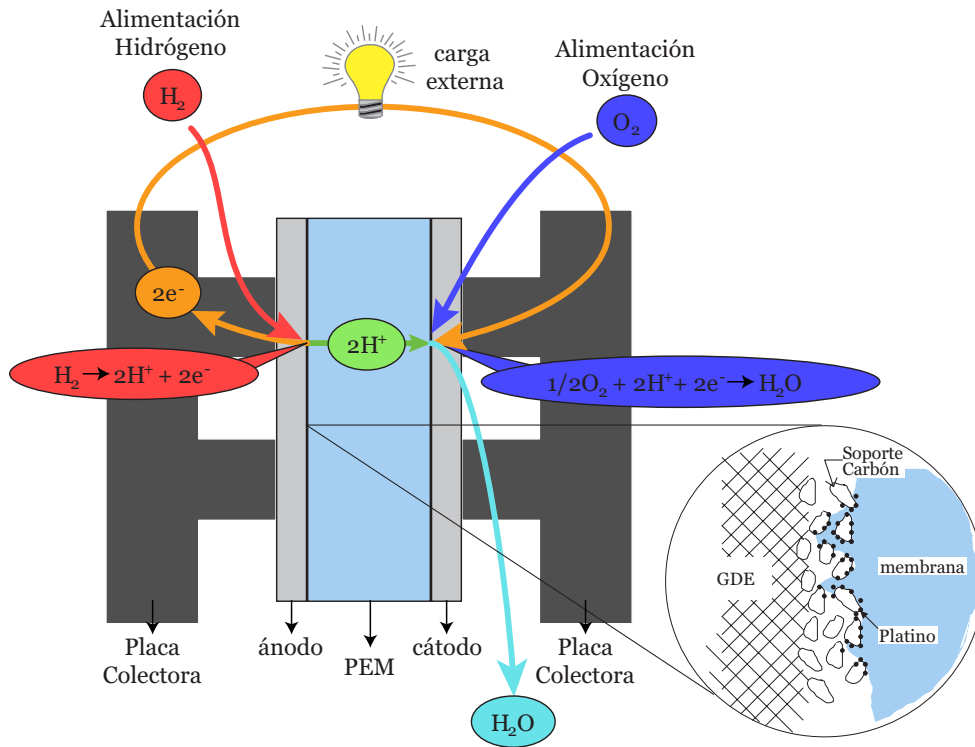


FIGURA 2.4: Principio de funcionamiento básico de la celda de combustible con electrolito sólido (PEMFC). Adaptado de [12].

Cabe resaltar que los dispositivos electroquímicos de conversión de energía difieren de aquellos de conversión química, en que estos últimos son procesos de volumen, mientras que los electroquímicos son función del área. Las reacciones electroquímicas ocurren sobre la superficie del electrodo, en la interfase electrodo/electrolito. En las celdas de combustible los electrodos están compuestos por material electrocatalítico selectivo a la reacción que ocurre en el electrodo en cuestión. En la actualidad, la mayoría de los electrodos, de las celdas de combustible, están contruidos por múltiples capas, debido a que en general se requieren catalizadores que utilizan metales preciosos de alto costo. Es por ello que poseen una capa catalítica muy delgada donde el material activo suele ser nanoestructurado (aumenta la relación área/volumen) y depositado sobre un soporte conductor (ej. polvo de carbono grafitizado) para obtener mayor área superficial activa y por ende utilizar mucho menos carga de catalizador

(disminución de costos). Además, presentan una o varias capas de material poroso que permite el ingreso uniforme de reactivos (generalmente gases) hacia toda la capa catalítica y facilita la eliminación de los productos (H_2O líquida, en el caso del cátodo). Esta capa porosa es denominada capa difusora de gases (GDL).

2.3. Reseña histórica del desarrollo de las celdas de combustible

Las celdas de combustible fueron inventadas hace más de un siglo y medio, pero fueron poco exploradas en los primeros años de su descubrimiento, pero en la segunda mitad del s. XX se comenzó a investigar con ímpetu esta incipiente tecnología de conversión de energía electroquímica. En los años 60s la NASA fue una de las instituciones pioneras en abocar grandes esfuerzos en investigar las celdas de combustible, desarrollando celdas alcalinas que fueron utilizadas en misiones espaciales.

La construcción del primer prototipo de celda de combustible se le atribuye al abogado y científico galés William Grove, quien en 1839 construyó lo que él llamó “batería gaseosa”, un dispositivo que constaba de una serie de electrodos de platino sumergidos de forma separada en ácido sulfúrico como electrolito. Cada electrodo era alimentado de forma intercalada con hidrógeno y con oxígeno generando una pequeña corriente. Previamente, en 1838, el científico Christian Schönbein había aludido a la producción de agua a partir de H_2 y O_2 de forma electroquímica, la reacción inversa a la que habían llegado en 1880 William Nicholson y Anthony Carlisle [42, 43]. Grove se basó en estos descubrimientos para demostrar el funcionamiento de la celda de combustible. Más tarde, Grove encontró que las reacciones electroquímicas que se llevaban a cabo en su batería gaseosa ocurrían en la interfase electrodo-electrolito, y que debido a que las finas láminas de platino que utilizaba como electrodos estaban en contacto únicamente con una película delgada de electrolito esto limitaba la reacción y por ende la cantidad de electricidad que podía generar. Para resolver este inconveniente desarrolló un electrodo con una superficie mejorada, depositando partículas de platino sobre los mismos electrodos de platino macizo. De esta manera aumentó el área superficial de los electrodos sin la necesidad de utilizar grandes láminas de platino.

Uno de los fundadores de la fisicoquímica, Friedrich Wilhelm Ostwald, fue quien dio el fundamento teórico para entender, en gran medida, como funciona la celda de combustible. Determinó el rol que cumplía mucho de los componentes de la celda de combustible.

En 1889, Mond y Langer emplearon como combustible los productos de la gasificación de carbón. Además, percibieron que el agua generada de la reacción inundaba la superficie del electrodo disminuyendo la performance de la celda y que cuando la celda estaba en funcionamiento producía calor (reacción exotérmica).

C. Wright y C. Thompson desarrollaron separadamente pero prácticamente al mismo tiempo una celda de combustible similar.

Los grupos de investigación de L. Cailletet (1832 - 1913) y L. Colardeau arribaron a conclusiones similares de que no era un proceso práctico debido a la necesidad del uso de metales preciosos. En la misma época se publicaron numerosos papers donde afirmaban que el carbón era un combustible económico y que un nuevo sistema de conversión de energía con alta eficiencia no podría disminuir drásticamente el precio de la electricidad.

W. Jacques, a pesar de la visión generalizada que existía en el mundo científico acerca de que la generación de electricidad por medio de la quema de carbón era la mejor opción, en 1896 desarrolló la “batería de carbón”. Utilizaba un electrolito alcalino el cual era inyectado con aire, creyó obtener una eficiencia del 82 %, pero en realidad solo obtuvo el 8 %.

Debido a que el carbono era la única fuente primaria de energía disponible en el siglo XIX y principio del XX, se llevaron a cabo numerosas investigaciones en celdas de combustible de carbón directo utilizando sales fundidas como electrolito. En 1904, se abandonó esta línea de investigación debido a que Haber y Bruner descubrieron que la reacción de la celda sobre el electrodo no era la reacción del carbón sino del hidrógeno generado a partir de una reacción indirecta del carbón con el electrolito. En 1923 Schmid desarrolló el primer electrodo de difusión de gases el cual tenía una estructura porosa conformada por carbón y una fina capa de platino poroso. Entre 1912 y 1935 Baur y Brunner llevaron a cabo investigaciones sobre celdas de combustible de alta temperatura con la visión de utilizar como fuente de combustible directamente *gas*

de carbón¹. Probaron un amplio rango de electrolitos incluido carbonato fundido usando materiales de electrodo más económicos, pero llegaron a la conclusión que la resistencia interna era demasiado alta. Decidieron entonces enfocarse en el desarrollo de electrolitos sólidos, como los cerámicos, y en 1937 Baur and Preis desarrollaron la Celda de Combustible de Óxido Sólido empleando electrolitos en base a zirconia que había sido descubierto por Nernst en 1899.

Basándose en los avances de Baur y Preis, Davytan desarrolló la celda de combustible de alta temperatura (700 °C) que podría trabajar con gas de carbón incorporando carbonato de sodio con otros materiales (1946). En 1960, Broers y Ketalaar descubrieron que los carbonatos en el sistema de Davytan se fundían a altas temperaturas (550 - 750 °C), desarrollaron entonces una celda de combustible que utilizaba carbonato como electrolito dentro de una matriz de tierras raras formando la hoy conocida Celda de Combustible de Carbonato Fundido (MCFC²). Utilizando el diseño de Broers, el Instituto de Tecnología de Gas desarrolló una MCFC que utilizaba gas natural directamente como combustible de la celda (mediante la reacción de *water/gas shift*³ generaba hidrógeno) con electrodos de platino debido a su estabilidad.

Junto al desarrollo de su MCFC, Davytan (1946) también investigó el uso de hidróxido de potasio acuoso (alcalino) como un electrolito de baja temperatura. Esta idea no fue concluida hasta que Bacon entre 1954 y 1974 descubrió la celda de combustible alcalina (AFC) como una alternativa de generación de electricidad liviana que luego fue utilizado por la NASA en el programa espacial *Apolo*. En esos tiempos con el fin de mejorar las AFC, se llevaron a cabo desarrollos muy importantes con los electrodos de difusión de gases (Justi y Winsel, 1961), matrices para inmovilizar el electrolito dentro de la celda (Allis-Chalmers Manufacturing Co, 1962), electrodo de carbón (Kordesch, 1960) y electrodos con la incorporación de PTFE para mejorar el control del agua (*General Electric (GE)*, 1965). Posteriormente, la AFC mejorada fue seleccionada para el programa espacial *Orbiter*.

¹El *gas de carbón* es un combustible gaseoso inflamable que se obtiene cuando el carbón se calienta a altas temperaturas en ausencia de aire.

²MCFC: *Molten Carbonate Fuel Cell*.

³*water-gas shift reaction (WGSR)*: se refiere a la reacción del monóxido de carbono y el vapor de agua para formar dióxido de carbono e hidrógeno mediante la ecuación $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$. La mezcla de monóxido de carbono e hidrógeno (no agua) se conoce como gas de agua.

Debido al uso de electrolitos líquidos, generalmente corrosivos, surgieron ciertos inconvenientes de sellado de la celda, lo que llevó a que GE Co. desarrollase una celda de combustible de membrana de electrolito polimérico basado en poliestireno (PEMFC⁴) para el programa espacial *Gemini* (1962). En 1972 DuPont desarrolló un material denominado Nafion[®] (politetrafluoroetileno), el cual es un polímero química, térmica y mecánicamente estable capaz de intercambiar iones y que era mucho más adecuado que el poliestireno para su uso en celdas de combustible. La performance de la PEMFC fue luego mejorada en *The Alamos National Laboratory* con la incorporación de Nafion[®] en la estructura del electrodo de difusión de gases lo que permitía una mejora en el transporte iónico.

Una celda de combustible que pudiese funcionar directamente con gas natural como combustible a baja o intermedia temperatura significó un gran avance en 1975 del equipo conformado por el grupo de *Advance Research for Gas Transformation (TARGET)* y la *Pratt and Whitney Aircraft Division* desarrollando la primera celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC) que trabajaba entre los 150-200 °C.

Cuando Kordesch, en 1960, desarrolló el electrodo de carbono, sugirió que los alcoholes podrían ser utilizado directamente como combustible en las celdas de combustible. Debido a que el CO₂ generado como producto en el ánodo de la celda podría reaccionar con el álcali formando carbonato, se utilizó por primera vez la celda de combustible de metanol directo DMFC con un electrolito ácido (ESSO y Shell; ambos en 1965). En ese mismo año Binder llevó a cabo investigaciones con metales nobles para la obtención de un electrodo estable que pudiera ser utilizado en un medio ácido, encontrando que la mejor aleación era PtRu, ya que permitía remover más fácilmente los intermediarios de reacción del tipo CO que envenenan la superficie catalítica. De todos modos, como el metanol se introducía a la celda directamente mezclado con el electrolito líquido ácido, se producía una gran difusión de metanol hacia el cátodo provocando una disminución abrupta de la performance de la celda. Este fenómeno demoró las investigaciones sobre la DMFC y se dejó de prestar atención a esta tecnología. Hasta que en 1992, con la llegada del Nafion[®] en las PEMFC, el *Jet Propulsion Laboratory* renovó el interés en el desarrollo de las DMFC empleando electrolito sólido. Ya que el Nafion[®] es sólido, la solución de metanol podría ser directamente suministrada al ánodo y no con el electrolito. De todos modos, ésta no

⁴PEMFC: Proton Exchange Membrane Fuel Cell o Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cell.

fue la solución definitiva al denominado *crossover* de metanol, ya que a pesar de todos los esfuerzos en resolver este inconveniente pequeñas cantidades de metanol permean a través de la membrana polimérica hacia el cátodo. Es por eso que hoy en día el *crossover* de metanol es aún uno de los inconvenientes más importantes a resolver en la DMFC para que pueda ser comercializadas de forma masiva.

2.4. Componentes de una celda de combustible

La celda de combustible posee una serie de componentes que posibilitan de forma eficiente que ocurran numerosos procesos simultáneos de transporte y conversión de energía. Es por ello que cada componente debe estar diseñado y construido con los materiales adecuados que cumplan con las propiedades específicas para afrontar estos procesos de forma óptima minimizando las pérdidas y obstrucciones. Debido a que en alguno de los componentes se llevan a cabo más de un proceso a la vez, los requerimientos para la construcción de éste pueden entrar en conflicto, por lo que se debe encontrar un óptimo en el diseño y selección de materiales. La *primera ley de la celda de combustible* afirma que no se puede modificar un único parámetro de la celda sin que se modifique al menos otros dos parámetros, donde al menos uno de estos procesos tendrá un efecto contrario [12]. Cada componente de la celda debe presentar alta eficiencia en el proceso que tiene lugar, pero a la vez debe ser lo suficientemente estable y duradero en el ambiente hostil de la celda de combustible.

Los principales componentes de una celda de combustible son las placas finales, colectores de corriente, placa de flujo de gases, sellos y el MEA, (Figura 2.5).

La función principal de cada uno de los componentes se encuentra resumida en la Tabla 2.1.

Los procesos que ocurren, en general, dentro de una celda de combustible son los siguientes (Figura 2.6):

1. Los reactivos fluyen a través de los canales de flujo (placas de flujo). Se induce un flujo convectivo en la capa porosa.
2. Difusión a través del medio poroso.

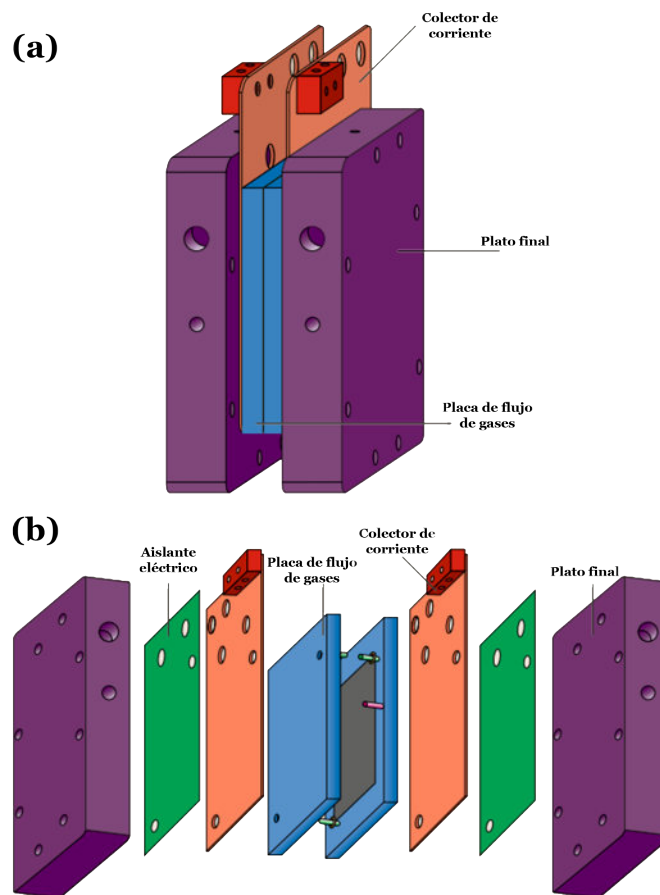


FIGURA 2.5: Componentes básicos de una celda de combustible. (a) celda de combustible unitaria, (b) vista explosionada de la celda de combustible unitaria. Adaptado de [44].

3. Reacciones electroquímicas.
4. Transporte de los protones a través de la membrana polimérica.
5. Conducción de los electrones a través de los componentes conductores eléctricos.
6. Transporte de agua a través de la membrana polimérica por dragado electroosmótico y por difusión.
7. Transporte de agua a través de los poros de la capa catalítica y la capa difusora de gases.
8. Flujo bifásico del exceso de oxígeno junto con el agua.
9. Transferencia térmica, por conducción a través de los componentes sólidos de la celda y por convección a los reactivos y productos y al medio de enfriamiento.

CUADRO 2.1: Componentes de la celda de combustible y su principal función.

Componente	Función
Placa final	Le brinda resistencia estructural a la celda y soporta la compresión de cierre para minimizar las fugas y minimizar la resistencia eléctrica.
Placa de flujo	Material conductor eléctrico con canales que obligan al fluido (reactivos/productos) a recorrer un camino predeterminado.
Colector de corriente	Placa con alta conductividad eléctrica, generalmente metálica, por donde se transportan los electrones del ánodo al cátodo y de donde se extrae la potencia de la celda (símil los bornes de una batería).
Sello	Material compresible que previene la fuga de fluidos de la celda.
MEA	Ensamble conformado por los electrodos y el electrolito polimérico. Es el “corazón” de la celda, donde ocurren los procesos de generación eléctrica.

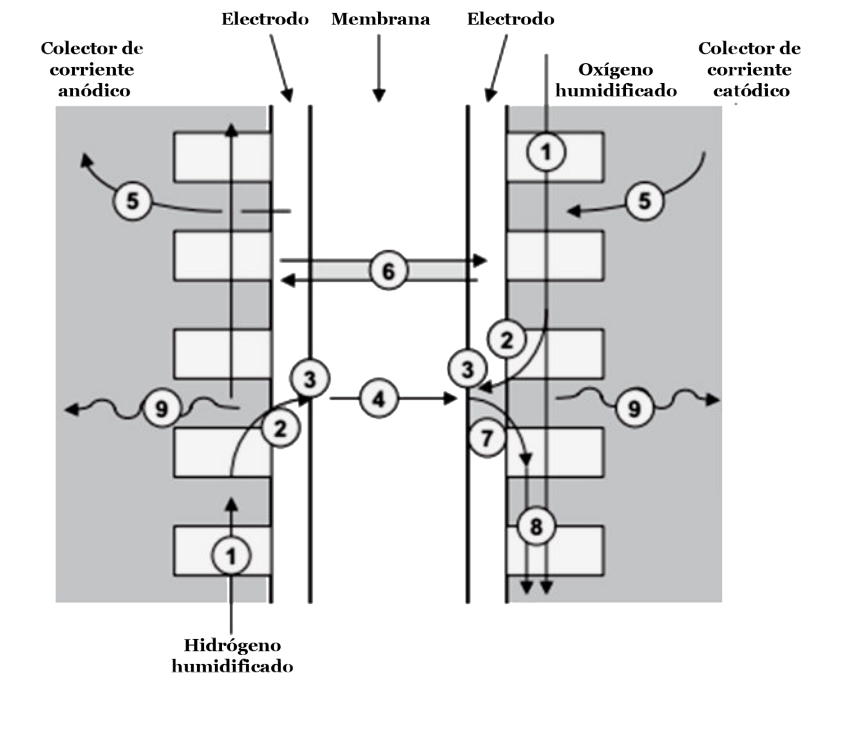


FIGURA 2.6: Principales procesos que tienen lugar dentro de la celda de combustible.

2.4.1. Placas finales

Las placas finales son colocadas una en cada final del compartimento catódico y anódico. En ciertas ocasiones las placas finales son empleadas además como

colectores de corrientes y como placa de flujo.

Las placas finales deben ser lo suficientemente resistentes mecánicamente para soportar toda la celda de combustible. Tiene que permitir distribuir de forma uniforme la fuerza de compresión. Para las celdas de combustible de baja temperatura, existe una gran variedad de materiales con los que pueden fabricarse las placas finales.

Para la selección del material se deben tener en cuenta las siguientes consideraciones:

- Estabilidad en el rango de temperatura de operación.
- Resistencia a la corrosión.
- Alta resistencia a la compresión.
- Baja densidad.
- Bajo costo.
- Estabilidad mecánica.
- Resistencia a la vibración y golpes.
- Fácilmente maquinable.

Los materiales que se utilizan generalmente son metales (acero inoxidable, aluminio, titanio, níquel, cobre, etc.), polímeros (PVC, policarbonato, polietileno, etc.) o grafito.

2.4.2. Placas de flujo

La placa de flujo posee, en una de sus caras, canales de flujo para forzar a los reactivos a seguir por un camino determinado con el fin de que recorran la mayor área posible del electrodo y permita además remover fácilmente los productos de reacción [1, 45]. Está construido por un material conductor eléctrico metálico o no metálico. En el caso de los *stacks* de celdas de combustible, ambas caras de la placa presentan canales de flujos, y por ello suelen denominarse en la bibliografía como platos bipolares. Las placas de flujo además dan soporte estructural a el MEA y

permiten el transporte de los electrones del ánodo al cátodo [46, 47]. Para la selección de los materiales debe considerarse:

- Alta conductividad electrónica.
- Buena estabilidad química y mecánica.
- Impermeabilidad a los productos y reactivos.
- Bajo costo.
- Baja densidad.
- Fácil fabricación.

Los materiales más empleados son grafito y metales (cobre, aluminio, etc. recubiertos con una pequeña capa de oro). El grafito es un buen conductor eléctrico y presenta buena estabilidad química, pero es costoso y pesado ya que debe tener mayor espesor que colectores metálicos. La desventaja de los metales es que se corroen en las condiciones de operación de las celdas [48]. Las placas bipolares pueden contribuir en un 8-12 % del costo total de un *stack* de celdas de combustible y hasta en un 80 % del peso del *stack* [47].

El diseño y dimensiones de los canales de flujo pueden afectar significativamente la performance de la celda de combustible, debido a una mala distribución de los reactivos y una deficiente remoción de los productos [49, 50, 51, 52]. Por lo tanto, el patrón de flujo debe estar optimizado para cada celda de combustible; se han desarrollado diversos patrones de flujo con el fin de mejorar la distribución de éstos. Los más empleados son canales paralelos, serpentín, interdigital, etc. (Figura 2.7) [46, 53].

2.4.3. Colector de corriente

El colector de corriente es una placa con alta conductividad eléctrica colocada en íntimo contacto con la placa de flujo o placa bipolar con el fin de conducir los electrones generados en el ánodo hasta el cátodo y como bornes de la celda donde se toma la corriente para generar un trabajo eléctrico útil. Los electrones producidos por la reacción de oxidación del combustible, en el ánodo, se mueven por el electrodo

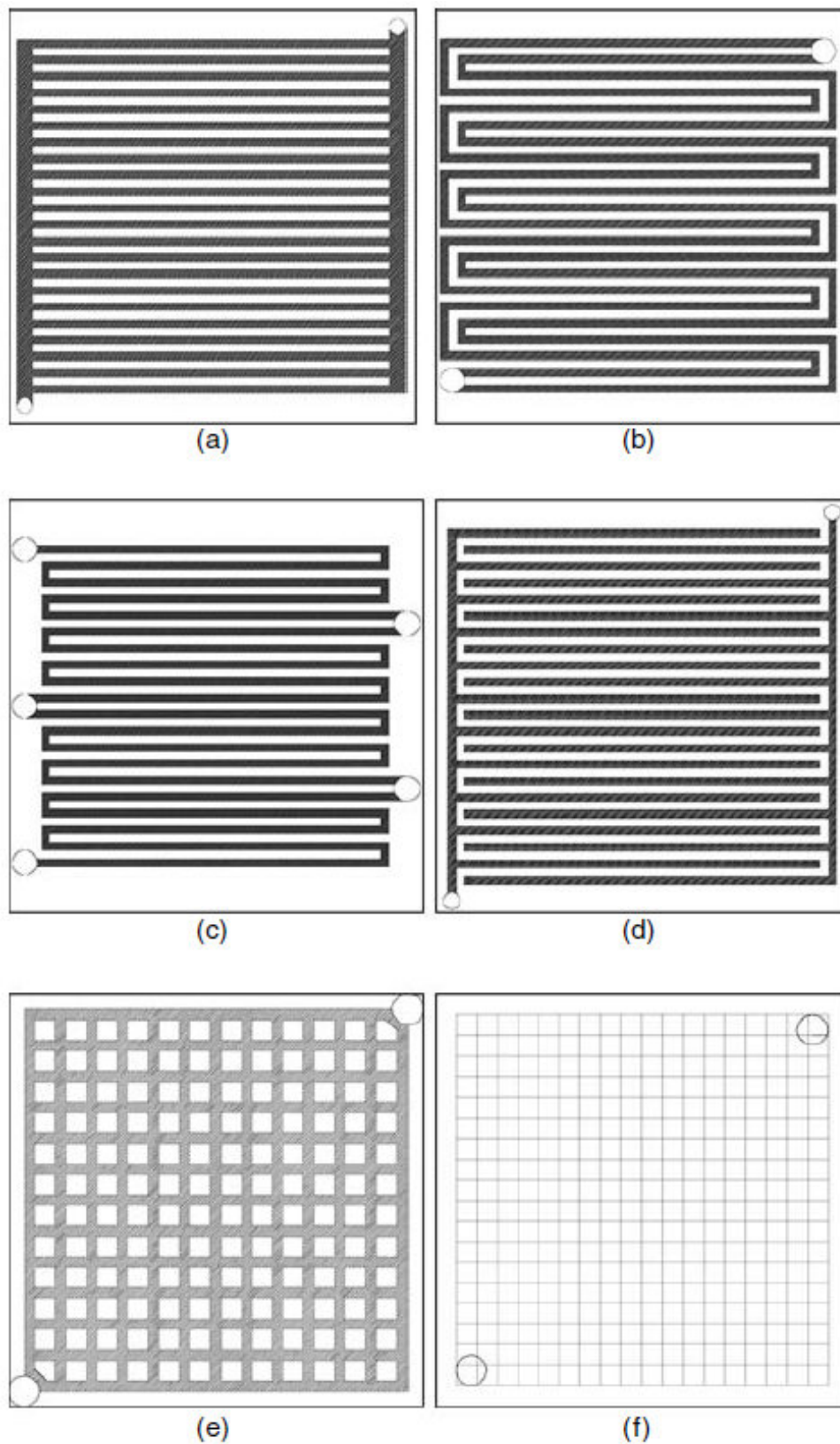


FIGURA 2.7: Diferentes diseños de canales en las placas de flujo. (a) canales paralelos, (b) serpentín, (c) canales en espejo, (d) canales interdigitados, (e) GDL con placas sin canales de flujo (esquema de placa de soporte), (f) canales de flujo de malla metálica. Adaptado de [42].

anódico hacia la placa de flujo y posteriormente por el colector de corriente anódico. Este colector es conectado a través de una carga eléctrica con su homónimo en el compartimento catódico, el cual conduce los electrones al electrodo catódico pasando primero por la placa de flujo catódica. En ciertas ocasiones, las propias placas de flujo hacen las veces de colector de corriente.

El material utilizado para el colector de corriente debe poseer:

- Buena conductividad eléctrica.
- Alta estabilidad a la corrosión.
- Estabilidad mecánica.
- Bajo costo.
- Baja densidad.

Los materiales comúnmente utilizados son cobre, acero inoxidable, titanio, aluminio, etc. Generalmente se suele recubrir con una pequeña capa de algún metal más resistente a la corrosión y con alta conductividad electrónica como, por ejemplo, oro. El cobre y el acero son económicos, robustos y fácil de producir, pero son densos lo que genera una disminución en la densidad de potencia específica de la celda de combustible.

2.4.4. Sellos

La fuga del combustible genera una disminución de la utilización de éste y empeora la performance de la celda de combustible. Se deben colocar sellos (*gaskets*) entre el MEA y las placas de flujo. El espesor de los electrodos debe ser considerado a la hora de seleccionar el espesor de los sellos. Debe tenerse en cuenta que una fuga en la celda de combustible puede ocasionar problema de seguridad, corrosión, problemas de salud para los seres vivos, etc.

Los sellos son necesarios para:

- Prevenir el mezclado de combustible y oxidante.

- Prevenir fugas de los reactivos al ambiente.
- Aislar eléctricamente los componentes de la celda.
- Absorber posibles vibraciones y golpes.

Para la selección del material apropiado de los sellos para ser utilizado en celda de combustible, se debe tener en consideración:

- Estabilidad química a largo plazo.
- Impermeabilidad a líquidos y gases.
- Aislante eléctrico.
- Estabilidad térmica en el rango de temperatura de operación.
- Bajo costo.
- Compresibilidad adecuada.
- Excelente capacidad de sellado.

En la Tabla 2.2 se presentan los materiales mas comunes empleados en celdas de combustible como sellos, junto a sus ventajas y desventajas. Los materiales más utilizados son láminas de PTFE y siliconas [54]. Para el caso del PTFE su baja compresibilidad es un inconveniente y requiere por lo tanto una mayor presión de cierre de la celda. En cuanto a los sellos de silicona presentan degradación a largo plazo [55].

2.4.5. MEA

El ensamble electrodo-membrana-electrodo (MEA⁵) es el denominado corazón de la celda de combustible. El ánodo y el cátodo se colocan en contacto iónico por medio de la intercalación de un electrolito polimérico sólido (membrana intercambiadora de iones hidrógeno). El MEA se encuentra entre dos placas de flujo y los colectores de corriente con sus debidos sellos. Los electrodos deben ser porosos debido a que los reactivos ingresan por la parte trasera de éstos para alcanzar la interfase

⁵ MEA: Membrane-Electrode-Assembly.

CUADRO 2.2: Materiales comúnmente utilizados para la fabricación de los *gaskets*. Adaptado de [56].

Tipos de sellos	Ventajas / Desventajas
Silicona	<ul style="list-style-type: none"> • Buena estanqueidad de gases. • Disponible en varios espesores.
Caucho EPDM ^a	<ul style="list-style-type: none"> • Se suele deformar y obstruir el flujo de gas. • Buena estanqueidad de gases.
PTFE	<ul style="list-style-type: none"> • No es fácil de obtener en láminas delgadas
Tejido de fibras de vidrio tratadas con PTFE	<ul style="list-style-type: none"> • Hermeticidad a los gases deficiente. • Fácil de manipular.
EPDM/PTFE	<ul style="list-style-type: none"> • Disponible en muchos espesores. • Requiere mayor compresión para lograr estanqueidad. • Disponible en muchos espesores.

^a Caucho de etileno propileno dieno o EPDM (Etileno Propileno Dieno del tipo M). La "M" se refiere a la clase M en el estándar D-1418 del ASTM.

electrodo/membrana donde se lleva a cabo las reacciones electrónicas sobre la superficie del catalizador. Los electrodos cumplen la doble función de entregar y coleccionar los electrones y los reactivos y productos. Debido a esta doble función, los electrodos deben poseer una alta conductividad electrónica a la vez que tienen que tener una alta porosidad. Es deseable que presenten una gran actividad electrocatalítica en la interfase catalizador-electrolito. Debido a que los catalizadores empleados suelen ser costosos, generalmente son en base a metales preciosos, se intenta utilizar la menor cantidad posible en el electrodo, por ello los electrodos suelen fabricarse en tres capas; una delgada capa catalítica (CL), aprox. 10-300 μm de espesor, formada por una mezcla de catalizador y electrolito, donde se lleva a cabo las reacciones electroquímicas, y dos capas difusoras (GDL) con un espesor típico de 100-500 μm constituida a su vez por dos capas una macroporosa (MP-GDL) y otra microporosa (mP-GDL) yuxtapuesta a la capa catalítica [57]. La capa macroporosa suele consistir en una tela o papel de carbón conductor eléctrico y la microporosa es una mezcla optimizada de negro de carbón, electrolito y un componente hidrofóbico (generalmente PTFE). Las capas difusoras permiten el ingreso homogéneo de los reactivos a la CL y facilita la eliminación de los productos de reacción desde los electrodos. De la reacción de oxidación producida en el ánodo de la celda se generan protones y electrones, los primeros son transportados por electroósmosis a través de la membrana intercambiadora de protones hasta el cátodo y los electrones lo hacen por conducción a través de

los colectores de corriente y un circuito eléctrico externo. Por ello la membrana debe tener una alta conductividad iónica (y mínimo espesor para minimizar la resistencia) pero muy baja conductividad electrónica a la vez que tiene que ser impermeable a los reactivos y productos para evitar el mezclado de combustible con el oxígeno.

2.5. *Stack* de celdas de combustible

Como regla general, cada celda de combustible unitaria posee un voltaje de operación bajo, menor a 1 V por celda. En casi todos los casos, los usuarios requieren voltajes más elevados, al menos 6, 12, 24 V o mayores. Cuando se requiere una generación de corriente más elevada o un voltaje de celda más grande que el entregado por una celda de combustible unitaria se debe recurrir a la conformación de un *stack* (o apilamiento) de celdas de combustible. Esto se logra interconectando, a través de los platos bipolares (configuración bipolar) o por medio de un conector (configuración planar), varias celdas unitarias en serie o en paralelo según el requerimiento.

Un *stack* de celdas de combustible (Figura 2.8) está constituida por un conjunto repetitivos de MEAs y, ocasionalmente, de placas bipolares. El resto de los componentes del *stack* son los mismos que los de una celda de combustible unitaria.

2.5.1. Configuración eléctrica

Como se mencionó en el apartado anterior, un *stack* de celdas de combustible puede adoptar dos configuraciones clásicas: bipolar y planar.

La configuración bipolar Figura 2.9 es más adecuada para *stacks* de celdas de combustible grandes debido a que la corriente es conducida a través de platos conductores relativamente delgados recorriendo una pequeña distancia a través de una gran área. Esto genera solo pequeñas pérdidas electroresistivas, incluso con conductores relativamente malos como el grafito.

Para *stacks* pequeños, es posible por medio de una configuración planar Figura 2.10, conectar la esquina de uno de los electrodos al electrodo opuesto de la celda

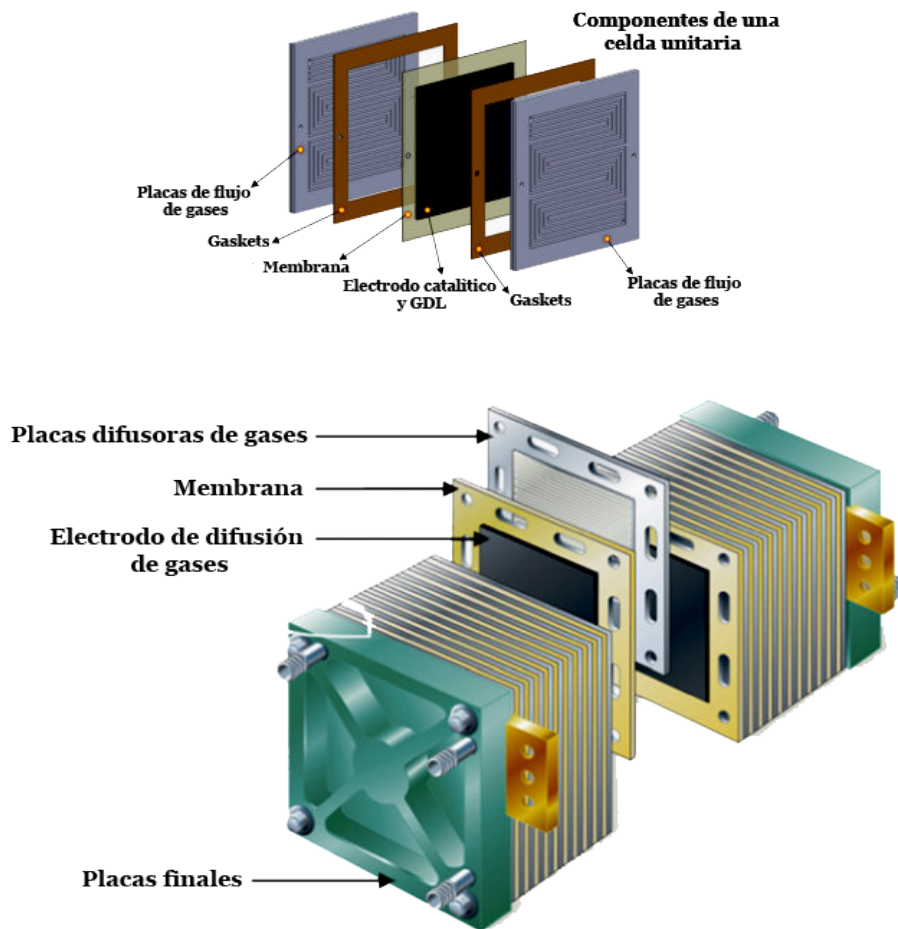


FIGURA 2.8: Esquema de un *stack* de celdas de combustible. Adaptado de [58, 59].

adyacente por medio de algún conductor eléctrico [60, 61, 62]. Esta última configuración es solo apta para *stacks* pequeños ya que la corriente recorre una distancia relativamente larga a través de un área muy pequeña.

El número de celdas de un *stack* puede ser optimizado según los requerimientos de potencia especificado. Esta puede ir desde unos pocos microwatts hasta los megawatts.

Al conecta el ánodo de una celda unitaria con el cátodo de la siguiente se obtiene una conexión en serie (Figura 2.11a). Con esta configuración se obtiene un *stack* con un voltaje mayor al de sus celdas unitarias. De lo contrario si conectamos dos electrodos de igual polaridad se obtiene una configuración en paralelo (Figura 2.11b) el cual es capaz de entregar una cantidad de corriente mayor que el de sus celdas unitarias, pero manteniendo el voltaje del *stack* igual que el de las celdas

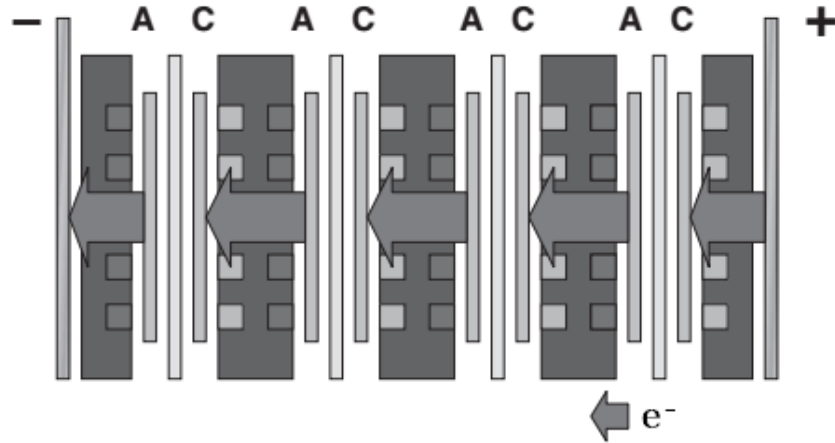


FIGURA 2.9: Configuración bipolar del *stack* de celdas de combustible.
Adaptado de [12].

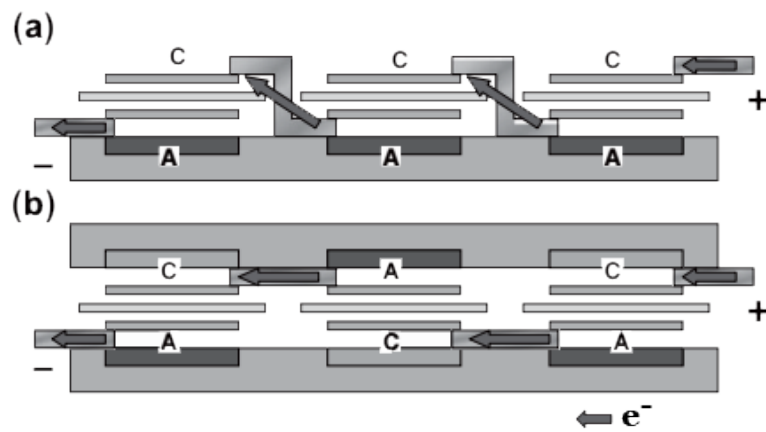


FIGURA 2.10: Configuración planar del *stack* de celdas de combustible.
Adaptado de [12].

unitarias. Se puede combinar ambas conexiones con el fin de obtener un *stack* con los requerimientos de voltaje y corriente necesarios.

En la Figura 2.11c se presenta un gráfico con tres curvas de polarización donde se puede observar el desempeño de una celda unitaria y el efecto en el voltaje y la corriente de un *stack* de dos celdas unitarias conectadas, o bien en serie, o bien en paralelo.

2.5.2. Configuración de la alimentación de reactivos

En un *stack* el método de distribución de reactivos a las celdas individuales es muy importante. Los combustibles líquidos o el aire (O_2) pueden ser alimentados

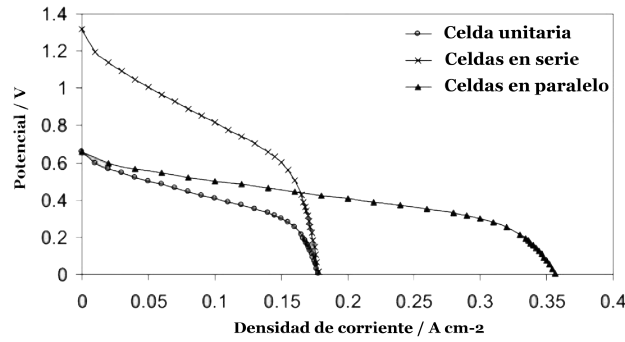
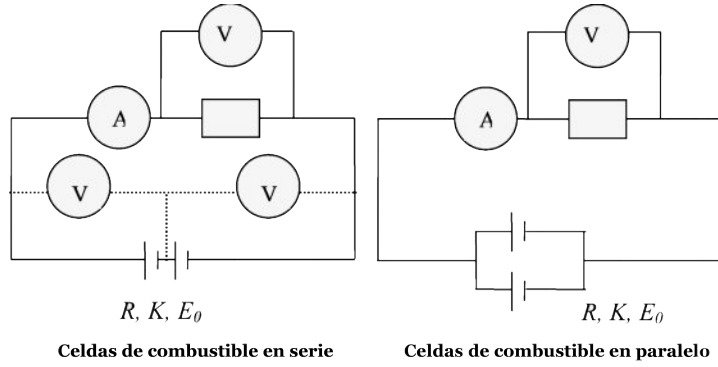


FIGURA 2.11: Arreglo en serie y paralelo del *stack*. Adaptado de [63].

tanto en serie como en paralelo, como se muestra en la siguiente Figura 2.12. La configuración en serie fuerza al flujo de reactivos y al flujo de remoción de productos de una celda a otra. Debido a que los fluidos recorren un camino más largo, se genera una mayor caída de presión. Además, la distribución de reactivos suele ser no uniforme de una celda a otra. Pero el flujo continuo sin *bypass* es beneficioso para los productos gaseosos y la remoción de agua. La configuración en paralelo otorga una menor caída de presión, pero genera una distribución de flujo de reactivos no uniforme entre las celdas, debido a la formación desigual, en los canales de cada celda, de burbujas de productos gaseosos y gotas de agua [47].

2.6. Balance de planta

Un sistema de celdas de combustible puede además incluir una gran cantidad de otros componentes, a los cuales se los suele conocer como sistemas auxiliares o balance de planta (*balance of plant*, BOP). Dentro de estos componentes se suelen incluir las unidades de control, bomba de flujo, sopladores o compresores de aire u oxígeno, reguladores de voltaje (*DC/DC converter*), inversores de corriente, sistemas

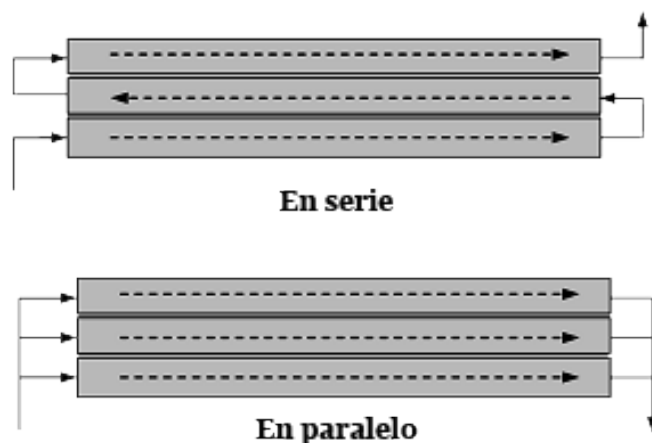


FIGURA 2.12: Configuración de alimentación en serie o paralelo de un *stack*. Adaptado de [47].

de procesamiento de combustible, unidad de desulfuración (sulfuro es un veneno para el catalizador), válvulas de control, reguladores de flujo, sistema de enfriamiento (intercambiadores de calor), condensador/separador de agua, etc.

Cuánto mayor cantidad de dispositivos auxiliares posee el sistema de celdas de combustible, más complejo y costoso se vuelve éste. De todos modos, estos sistemas tienden a ser cada vez más simples, pequeños y económicos [1].

2.7. Clasificación de las Celdas de Combustible

En los últimos tiempos se han desarrollado diversos tipos de celdas de combustible, muchas de las cuales se encuentran en uso en la actualidad y otras son tecnologías aún poco maduras. Las celdas de combustibles pueden ser clasificadas de diferentes maneras, por ejemplo, por el tipo de electrolito utilizado, el ion transferido, el rango de temperatura en el que puede ser operada, entre otras. Debido a que el electrolito empleado en la celda de combustible determina los principios de operación y las características, es que generalmente los nombres de las diferentes celdas están en función del electrolito. De las diferentes celdas de combustible desarrolladas las más importantes en función del electrolito son:

- Celda de combustible alcalina (AFC alkaline fuel cell).

- Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC, phosphoric acid fuel cell).
- Celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC, proton exchange membrane fuel cell).
- Celda de combustible de metanol directo (DMFC, direct methanol fuel cell).
- Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC, molten carbonate fuel cell).
- Celda de combustible de óxido sólido (SOFC, solid oxide ion-conducting fuel cell).

De esta forma, la AFC utiliza como electrolito una solución alcalina acuosa generalmente de KOH, la PAFC utiliza una solución de H_3PO_4 , la PEMFC y la DMFC utilizan un electrolito polimérico sólido con la capacidad de transferir protones, MCFC utiliza carbonatos fundidos generalmente de litio o potasio y la SOFC utiliza un material cerámico intercambiador de iones.

Las celdas de combustible también pueden ser clasificadas según el ion que se intercambia desde un compartimento de la celda al otro (compartimento anódico y catódico). De esta forma se pueden clasificar en celdas de combustible catiónicas y celdas de combustible aniónicas, la PAFC, PEMFC y la DMFC son ejemplos de las primeras, donde los iones intercambiados a través del electrolito son protones (H^+). En el caso de las celdas aniónicas, se intercambian a través del electrolito iones negativos tales como OH^- , CO_3^{2-} o O^{2-} , en el caso de las AFC, MCFC, y SOFC, respectivamente.

Como se mencionó al comienzo, también suelen clasificarse en función del rango de temperatura de operación, en celdas de combustible de baja temperatura, de temperatura intermedia y de altas temperaturas. Las celdas de combustible de baja temperatura operan por debajo de los $120\text{ }^\circ\text{C}$ (por ejemplo AFC, PEMFC y DMFC), las de temperatura intermedia por debajo de los $220\text{ }^\circ\text{C}$ (ej. PAFC) y las de alta temperatura entre $500 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (ej. MCFC y SOFC).

En algunas ocasiones ciertas celdas de combustibles suelen sub-clasificarse según el combustible utilizado. Dentro de las celdas de combustible de tecnología PEM, se encuentran las PEMFC que utilizan hidrógeno puro como combustible, las DAFC (*Direct Alcohol Fuel Cell*) que utilizan alcoholes (por ejemplo la DMFC que

emplea metanol, la DEFC utiliza etanol, etc.) [64].

En la Tabla 2.3 se resumen las celdas de combustibles más destacadas, clasificadas en función del electrolito que utilizan. Se presentan además ciertas características importantes de éstas como son los iones intercambiados, el rango de temperatura de operación y el tipo de combustible utilizado [65, 1, 57].

CUADRO 2.3: Clasificación de las celdas de combustible en función del electrolito, iones y rangos típicos de temperatura de operación.

Tipo de celda de combustible	Transportador de carga	Tipo de electrolito	Temperatura de operación típica	Combustible
AFC	OH^+	KOH_{aq} o NaOH_{aq}	$\approx 60 - 120\text{ }^\circ\text{C}$	H_2
PAFC	H^+	Ácido fosfórico	$\approx 220\text{ }^\circ\text{C}$	H_2 puro
MCFC	CO_3^{2-}	Carbonato de Li o K	$\approx 600 - 700\text{ }^\circ\text{C}$	H_2 , CO , CH_2 , otros HC ^a
PEMFC	H^+	Polímero solido (Nafion [®])	$\approx 80\text{ }^\circ\text{C}$	H_2 puro
SOFC	O^{2-}	Electrolito de oxido solido (itria estabilizado con zirconia)	$\approx 700 - 1000\text{ }^\circ\text{C}$	H_2 , CO , CH_2 , otros HC ^a
DMFC	H^+	Polímero solido	$\approx 60 - 80\text{ }^\circ\text{C}$	Metanol

^a HC: hidrocarburos.

A continuación, se describe brevemente cada una de las celdas de combustible más utilizadas.

2.7.1. Celda de Combustible alcalina (AFC)

Se comenzó a trabajar en estas celdas en los años 30, alcanzando un grado de desarrollo relativamente alto comparado con otras tecnologías de celda de combustible; fueron las primeras en ser utilizadas por la NASA en el programa espacial *Apollo*. La celda de combustible alcalina (Figura 2.13) trabaja a baja temperatura utilizando como electrolito una solución acuosa de un hidróxido fuerte (generalmente NaOH o KOH). Es una celda de combustible aniónica ya que se intercambian del cátodo al ánodo, a través del electrolito, iones hidroxilo (OH^-). Los OH^- alcanzan el ánodo, donde junto al H_2 generan H_2O y electrones (Ecuación 2.1) [66]. Los e^- son transportados por un conductor eléctrico externo hacia el cátodo, donde junto

con el O_2 y el agua del electrolito generan OH^- (Ecuación 2.2). Esta celda de combustible genera como producto únicamente agua (Ecuación global 2.3). Si bien por cada molécula de H_2 se consume una molécula de agua en el cátodo, en el ánodo se producen dos moléculas. La AFC presenta una alta eficiencia (60-70 %) pero está limitada al uso de reactivos puros (H_2 y O_2) debido a que el CO_2 proveniente del aire o del hidrógeno contaminado reacciona con el electrolito formando carbonatos que precipitan disminuyendo la conductividad iónica de éste. La principal ventaja de las AFC es que puede utilizarse como material electrocatalítico tanto metales preciosos (ej. Pt) como no preciosos (ej. Ni) [67, 68].

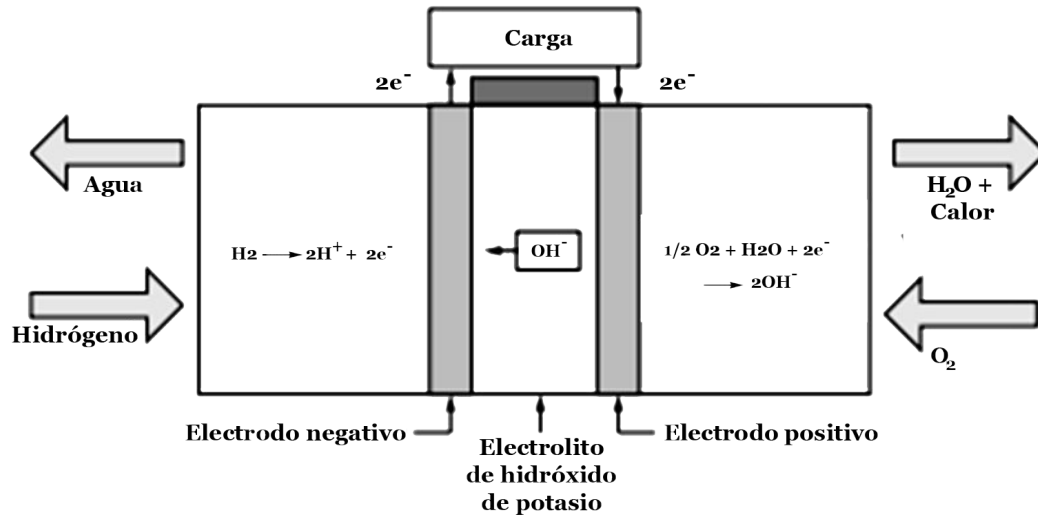
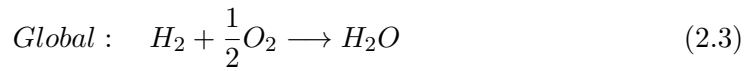
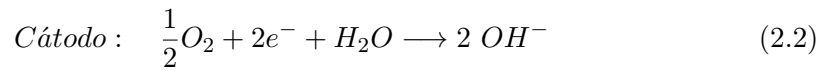
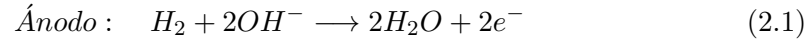


FIGURA 2.13: Esquema de la celda de combustible alcalina (AFC).
Adaptado de [56].

Ventajas

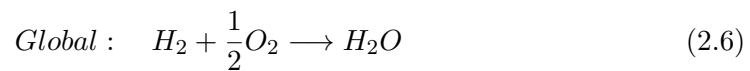
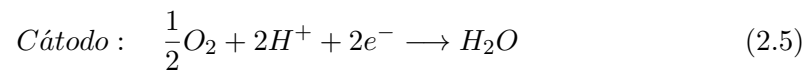
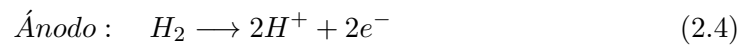
- Performance del cátodo mejorada.
- Posible utilización de metales no preciosos como catalizador.
- Materiales de bajo costo, electrolito muy económico.

Desventajas

- Se debe usar H_2 y O_2 de alta pureza.
- El KOH debe reemplazarse ocasionalmente.
- Se debe remover agua del ánodo.

2.7.2. Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)

La PAFC (Figura 2.14) utiliza como electrolito líquido una solución acuosa de ácido fosfórico (H_3PO_4) que permite la migración de H^+ del ánodo al cátodo a través del electrolito [67]. El ánodo es alimentado con H_2 , el cual al ponerse en contacto con el catalizador se oxida a H^+ y e^- (Ecuación 2.4). Los electrones se transportan al cátodo por un circuito externo y allí el O_2 con los H^+ y los e^- se reduce a H_2O (Ecuación 2.5). La reacción global de la PAFC genera sólo agua como producto (Ecuación 2.6). Para un correcto funcionamiento se requiere temperaturas intermedias (ca. 200 °C) obteniéndose eficiencias 50 - 60 %. El mayor campo de aplicación de las PAFC es la generación de potencia estacionaria [66], en unidades de hasta 200 kW y en combinación de calor y potencia (CHP, *combined heat and power*), donde se pueden alcanzar eficiencias del 85 % [67].



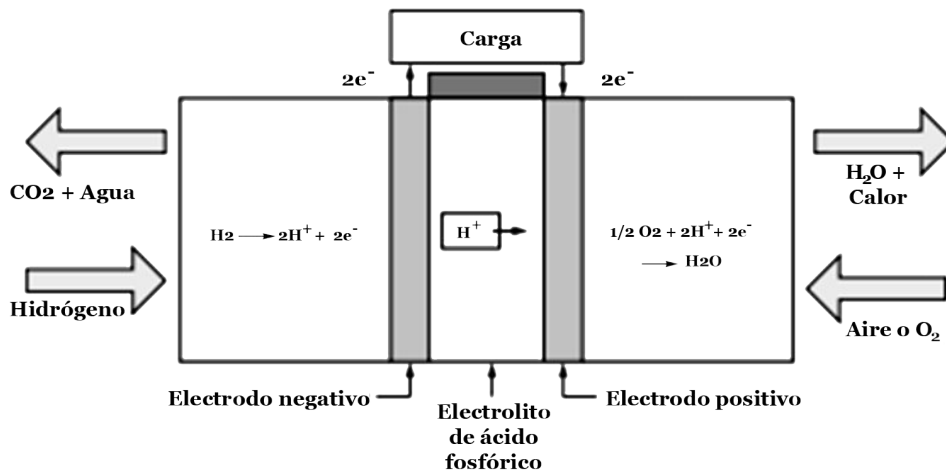


FIGURA 2.14: Esquema de la celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC). Adaptado de [56].

Ventajas

- Tecnología relativamente madura.
- Excelente performance en periodos largos.
- Electrolito relativamente económico.

Desventajas

- Catalizadores costosos.
- Susceptible a envenenamiento por CO y S.
- El electrolito es un líquido corrosivo y debe ser reemplazado periódicamente.

2.7.3. Celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC)

Las PEMFC (Figura 2.15) son las celdas de combustible de tecnología más avanzada, las cuales utilizan un electrolito polimérico sólido, una membrana ionomérica muy delgada y flexible capaz de transportar H^+ . La membrana ampliamente utilizada en la tecnología PEM es el Nafion[®], desarrollada por DuPont. Comúnmente la membrana se encuentra unida por un proceso de termo-compresión a los electrodos de la celda, a este conjunto de electrodos y membrana se la denomina MEA (*Membrane Electrode Assembly*). El MEA suele tener un espesor del orden de los micrones, lo que permite fabricar PEMFC muy compactas y livianas. Se pueden apilar un gran número de celdas permitiendo un fácil escalado, obteniendo de esta forma *stacks* de PEMFC con un rango de potencia muy variado. Por lo tanto, pueden ser utilizados en diversas aplicaciones (transporte, portátil, estacionario). Además, presentan grandes

ventajas tales como alta eficiencia, tienen un arranque rápido y en frío, no utiliza componentes líquidos, entre otras. El ánodo es alimentado con H_2 y el cátodo con O_2 . En la interfase de la membrana y el material electrocatalítico del ánodo, el H_2 es oxidado espontáneamente en H^+ y e^- (Ecuación 2.7), los primeros migran a través de la membrana hacia el cátodo y los e^- hacen lo propio por un circuito externo. En el cátodo, el O_2 que alcanza la interfase membrana-catalizador se reduce junto con los H^+ y los electrones (Ecuación 2.8), generando como único producto H_2O . La reacción global es (Ecuación 2.9).

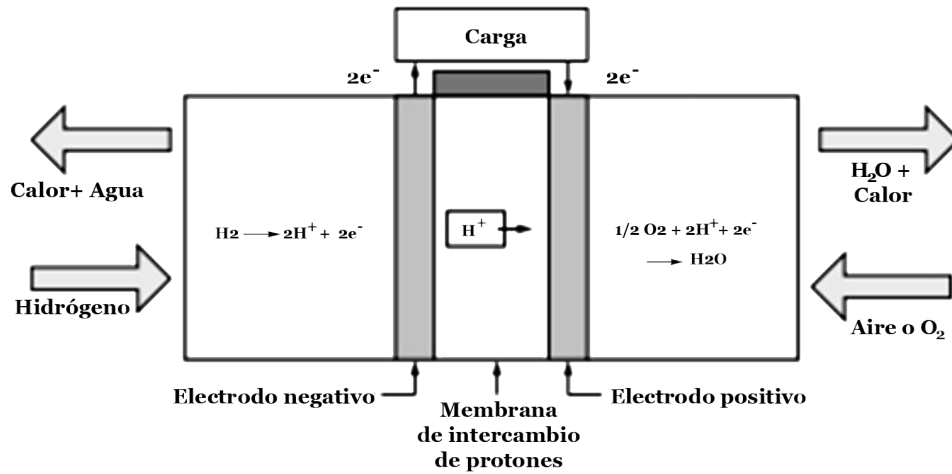
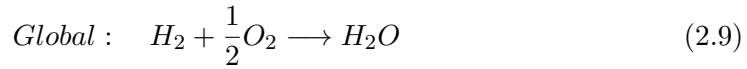
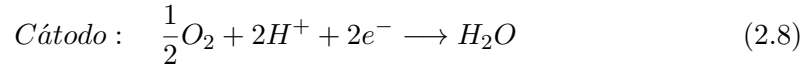
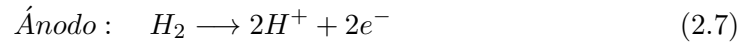


FIGURA 2.15: Esquema de la celda de combustible de membrana intercambiadora de protones (PEMFC). Adaptado de [56].

Ventajas

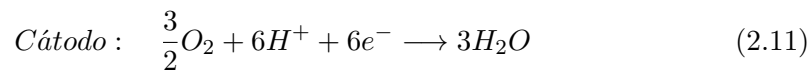
- Alta densidad de potencia.
- Buena capacidad de arranque-parada.
- Baja temperatura de operación.

Desventajas

- Catalizadores costosos (Pt).
- Membrana costosa.
- Baja tolerancia al CO y S.

2.7.4. Celda de combustible de metanol directo (DMFC)

Las DMFC son celdas de tecnología PEM que utilizan membrana intercambiadora de protones como electrolito sólido (Figura 2.16). El nombre de esta celda proviene del hecho de que utiliza como combustible directamente una solución acuosa de metanol (sin previo reformado para obtener H_2). Esto tiene como ventaja frente al H_2 , de que el metanol al ser un líquido es fácil de almacenar, transportar y manipular. Al igual que la PEMFC, los elementos principales de la celda (electrodos y membrana) se fabrican en MEA, con catalizadores específicos para este tipo de celda. El metanol ingresa al compartimento anódico donde, en presencia de H_2O , al ponerse en contacto con el catalizador (comúnmente PtRu) se oxida espontáneamente generando CO_2 , H^+ y e^- (Ecuación 2.10). Los protones y electrones se mueven hacia el cátodo, por la membrana polimérica, y por un circuito eléctrico, respectivamente. El cátodo es alimentado con O_2 , el cual junto a los H^+ y e^- , se reduce a agua (Ecuación 2.11).



Son muy adecuadas para ser utilizada en aplicaciones portátiles debido a que son compactas, livianas y modulares.

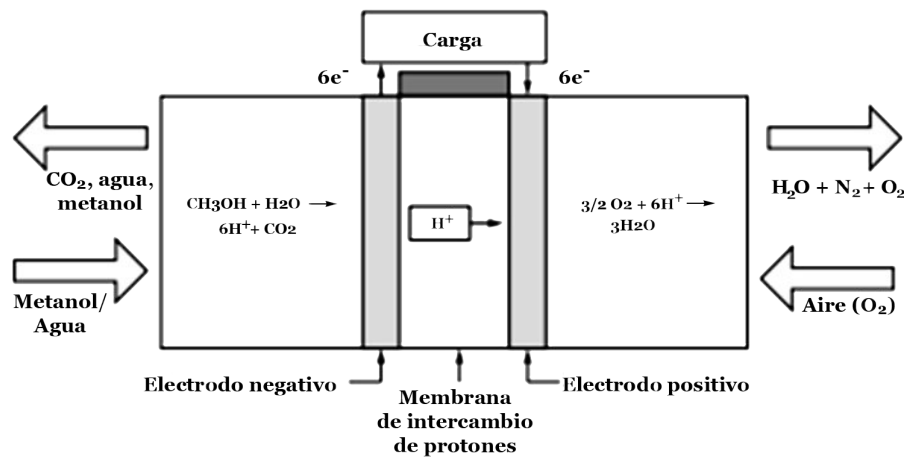


FIGURA 2.16: Esquema de la celda de combustible de metanol directo (DMFC). Adaptado de [56].

Ventajas

- Combustible líquido y de bajo costo.
- Opera a bajas temperaturas.
- Buena capacidad de arranque-apagado.
- Compacta, fácil escalado.

Desventajas

- Catalizadores costosos.
- Membrana polimérica costosa.
- *Crossover* de metanol.
- Densidad de potencia relativamente baja.

2.7.5. Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)

La MCFC (Figura 2.17) se encuentra en etapa de pre-comercialización para utilización como fuente de potencia en estado estacionario con altas eficiencias (ca. 70 %) y en CHP⁶ (ca. 85 %) [69]. Esta celda utiliza como electrolito una combinación de carbonatos alcalinos (Li, Na, K, etc.), el cual se encuentra dentro de una matriz cerámica, comúnmente, LiAlO_2 . Opera a temperaturas a las cuales el carbonato se encuentra en forma de sal fundida (ca 600-700 °C), en este estado presenta alta conductividad iónica. En general, debido a la alta temperatura, no se requieren catalizadores en base a metales preciosos. Esta celda puede utilizar como combustible H_2 , CO, CH_4 , propano, productos de la gasificación de carbón, entre otros [70]. Se

⁶ CHP: *combined heat and power*. Aprovechamiento simultáneo de la energía eléctrica y la energía térmica útil generadas en la celda de combustible. Se suele denominar cogeneración.

han testado con éxito celdas de hasta 2 MW de potencia. La reacción anódica está representada por la Ecuación 2.12, la catódica por la Ecuación 2.13 y la global por la Ecuación 2.14.

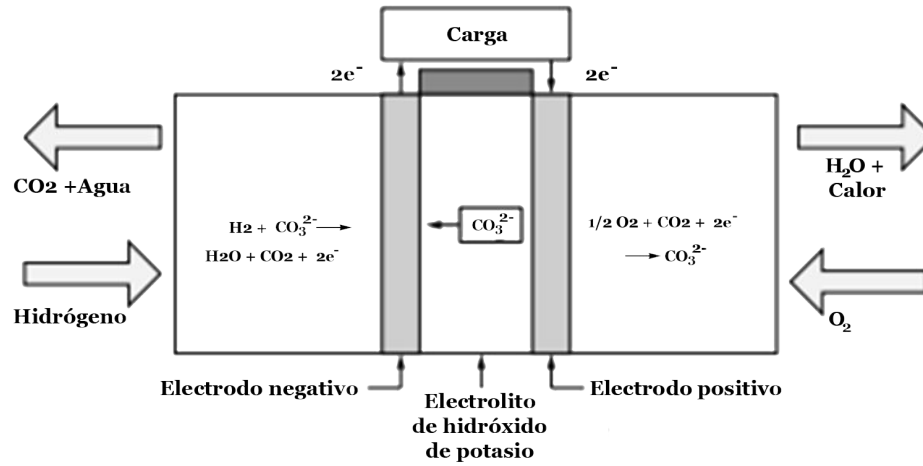
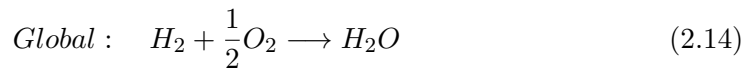
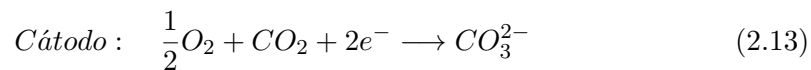
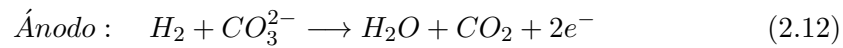


FIGURA 2.17: Esquema de la celda de combustible de carbonato fundido (MCFC). Adaptado de [56].



Ventajas

- Combustible flexible.
- Catalizadores bajo costo (no preciosos).
- Generación de calor excesiva (compatible para CHP).

Desventajas

- Se debe implementar el reciclado de CO .
- Electrolito corrosivo.
- Alta degradación.
- Materiales relativamente costosos.

2.7.6. Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)

Las SOFC (Figura 2.18) son una alternativa promisoría para aplicaciones que requieren grandes potencias y/o cogeneración (CHP) tales como centrales eléctricas de escala industrial, APU⁷, etc. Poseen alta eficiencia (ca. 65-85 %) y operan a temperaturas elevadas (ca. 800-1000 °C). El electrolito es un cerámico sólido en base a zirconio estabilizado con itrio (YSZ). Como material anódico suele emplearse Co-ZrO₂ o Ni-ZrO₂ y el cátodo LaMnO₂ dopado con Sr. Gracias a las altas temperaturas, estas celdas pueden operar con varios tipos de combustibles H₂, gas natural, biogas, gas de carbón, etc. La celda suele fabricarse en configuraciones tubular, bipolar o planar.

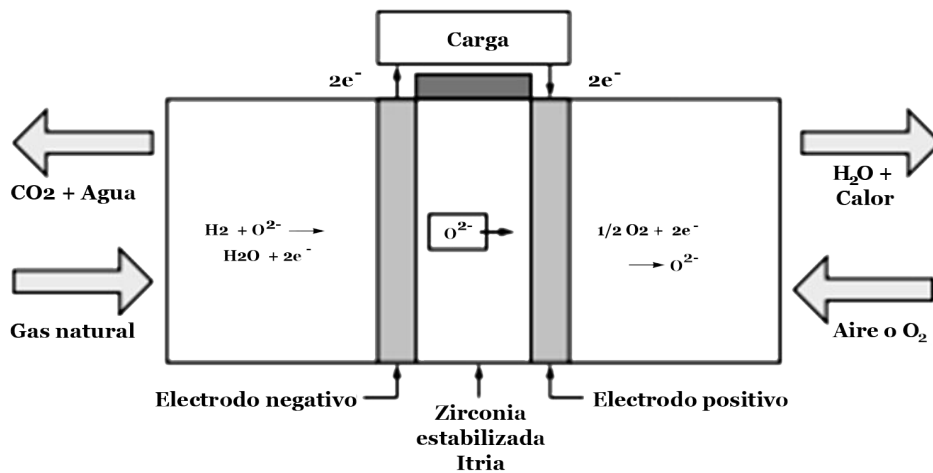


FIGURA 2.18: Esquema de la celda de combustible de óxido sólido (SOFC). Adaptado de [56].

En el cátodo el oxígeno junto con los electrones proveniente del ánodo forma iones oxígeno (O²⁻), éstos se transportan por migración a través de la membrana electrolítica conductora de iones formada por óxidos sólidos hasta el ánodo donde se combinan con el hidrógeno generando agua y electrones.

En la Tabla 2.4 se resumen las principales características de las celdas de combustible más comunes.

⁷APU: *Auxiliary Power Unit*. La Unidad Auxiliar de Potencia consiste en un generador eléctrico que, montado en un vehículo, proporciona energía eléctrica para funciones distintas a la propulsión. Se suele utilizar en grandes aviones, barcos y algunos vehículos terrestres grandes como trenes o camiones. Por ejemplo, en un avión, la APU proporciona electricidad para los sistemas hidráulicos, luces, aire acondicionado, etc. mientras los motores de éste se encuentran apagados, o para mantener encendidos los sistemas críticos.

Ventajas

- Combustible flexible.
- Catalizadores de bajo costo (no preciosos).
- Generación de calor excesiva (compatible para CHP).
- Densidad de potencia relativamente elevada.
- Electrolito sólido.

Desventajas

- Los materiales deben soportar altas temperaturas.
- Problemas con los sellos.
- Componentes y fabricación costosa.

CUADRO 2.4: Principales características de las celdas de combustible más comunes.

	Celda de combustible de tecnología PEM (PEMFC)	Celda de combustible de metanol directo (DMFC)	Celda de combustible de óxido sólido (SOFC)	Celda de combustible alcalina (AFC)	Celda de combustible de ácido fosfórico (PAFC)	Celda de combustible de carbonato fundido (MCFC)
Combustible	H ₂	CH ₃ OH + H ₂ O	CO, H ₂	H ₂	H ₂	H ₂ /CO/reformado
Oxidante	O ₂ , aire	O ₂ , aire	O ₂ , aire	O ₂ , aire	O ₂ , aire	CO ₂ , O ₂ , aire
Electrolito más común	membrana ácida perfluorosulfónica (Nafion [®])	membrana ácida perfluorosulfónica (Nafion [®])	itria estabilizada con zirconia (YSZ)	hidróxido de potasio (KOH)	Acido fosfórico líquido (H ₃ PO ₄)	Carbonato de Li, Ni y/o K embebido en una matriz
Espesor del electrolito	≈ 50-175 μm	≈ 50-175 μm	≈ 25-250 μm	N/A	N/A	≈ 0,5-1 mm
Ion transferido	H ⁺	H ⁺	O ²⁻	OH ⁻	H ⁺	CO ₃ ²⁻
Cat. anódico común	Pt	PtRu	Ni/YSZ	Pt, Ni	Pt	Ni
Espesor CL anódica	≈ 10-30 μm	≈ 10-30 μm	≈ 25-150 μm	N/A	≈ 10-30 μm	0,2-1,5 mm
Material placa bipolar	grafito, titanio, acero inoxidable, polímeros dopados	grafito, titanio, acero inoxidable, polímeros dopados	LaCrO ₃ , YCrO ₃ dopados, aleación Ni/Cr (Inconel [®])	N/A	grafito, titanio, acero inoxidable, polímeros dopados	acero inoxidable
Temperatura	Temp. amb. - 100 °C	Temp. amb. - 100 °C	600 - 1000 °C	Temp. amb. - 250 °C	150 - 220 °C	620 - 660 °C
Presión	1-3 atm	1 (ánodo), 1-3 (cátodo)	1 atm	1-4 atm	3-10 atm	1-3 atm
Contaminantes admitidos	CO < 100 ppm, sulfuro, polvo	CO < 100 ppm, sulfuro, polvo	< 100 ppm sulfuro	CO ₂	CO < 100 ppm, sulfuro, polvo, NH ₃	H ₂ S, HCl, As, H ₂ Se, NH ₃ , AsH ₃ , polvo
Eficiencia	≈ 58 %	≈ 40 %	≈ 65 %	≈ 64 %	≈ 42 %	≈ 50 %
Principales aplicaciones	estacionario, portable, transporte	portable o APU	estacionario y distribuido, cogeneración, APU	programas espaciales, portable	estacionario	estacionario

2.8. Comparación de la celda de combustible con otras tecnologías tradicionales de conversión de energía

La celda de combustible es una de las tecnologías de conversión de energía eléctrica más antigua, inventada hace ya más de 160 años por Sir Grove [71]. Sin embargo, el desarrollo de esta tecnología quedó muy por detrás de las tecnologías bien conocidas de conversión de energía como el motor a vapor y el de combustión interna. Las razones pueden haber sido principalmente factores económicos, problemas con los materiales, cierto desconocimiento del manejo de dispositivos electroquímicos, como así factores políticos que beneficiaron el desarrollo de cierta tecnología frente a otras. De todos modos, en las últimas décadas, las celdas de combustible han recibido una gran atención en todo el mundo como un sistema de conversión de energía eléctrica alternativo debido a su gran potencial para generar energía en dispositivos portátiles, transporte y aplicaciones estacionarias. Uno de los factores más relevantes que han llevado, en los últimos años, al desarrollo de esta tecnología es la creciente conciencia pública de que las reservas de combustibles fósiles no son infinitas y las consecuencias medioambientales que las tecnologías convencionales están provocando.

En general, las tecnologías de generación de electricidad convencionales presentan una eficiencia menor al 30 %, esto significa que 2/3 de la energía primaria se pierde en forma de calor o compuestos químicos. Las tecnologías tradicionales basadas, por ejemplo, en motores térmicos, son procesos de volumen como la combustión, que dan como resultado energía mecánica y luego energía eléctrica. Por el contrario, otras tecnologías más avanzadas, como fotovoltaica, baterías, celdas de combustible o supercapacitores se basan en la transferencia interfásial de carga y/o energía. A diferencia de los procesos térmicos, que se encuentran limitados por la eficiencia de Carnot, las reacciones interfásiales presentan generalmente eficiencias termodinámicas más altas [64].

2.8.1. Comparación con el motor de combustión interna

Un motor es un dispositivo que convierte la energía en trabajo útil. Un motor de combustión interna convierte la energía química del combustible y oxidante en trabajo mecánico (moviendo una masa a través del espacio), una celda de combustible

convierte la misma energía química inicial directamente en trabajo eléctrico (movimiento de electrones a través de una resistencia) (Figura 2.19). Ambos dispositivos utilizan un combustible y un oxidante como reactivos. En ambos sistemas el trabajo útil deseado surge a partir de la liberación de la energía de los enlaces químicos mediante la oxidación del combustible. Para los mismos combustibles y oxidantes, la reacción química global y la energía potencial liberada por la reacción son idénticas.

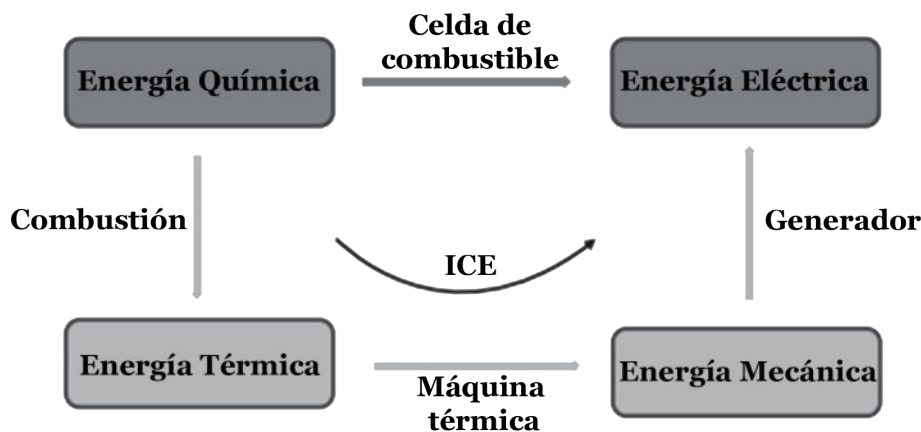


FIGURA 2.19: Comparación esquemática de las transformaciones energéticas en una celda de combustible y en un motor de combustión interna (ICE). Adaptado de [25].

La diferencia primordial entre el motor térmico y el dispositivo electroquímico se encuentra en el proceso de conversión de la entalpía de reacción a trabajo útil. En una máquina térmica la energía química es primero convertida en energía térmica mediante la combustión, luego la energía térmica es convertida en energía mecánica dentro del motor y finalmente la energía mecánica es convertida en energía eléctrica por un generador eléctrico [72]. Este proceso de conversión de energía de múltiples etapas requiere diferentes dispositivos para poder obtener electricidad. La máxima eficiencia termodinámica está limitada por la eficiencia de Carnot debido a que el proceso de conversión está basado en un motor térmico el cual opera entre una temperatura baja y una alta. Este proceso además involucra partes móviles lo que implica que se deberán realizar mantenimientos regulares para mantener en condiciones apropiadas los componentes mecánicos. En las celdas de combustible el cambio de energía libre de la reacción se convierte directamente en electricidad y debido a que no poseen partes móviles, éstas trabajan de forma confiable y no generan ruido. Esto resulta en un bajo mantenimiento y son especialmente ventajosas para misiones

espaciales y en submarinos. Debido a que los procesos en las celdas de combustible son electroquímicos, no están gobernados por el ciclo de Carnot, no se requieren temperatura de operación elevadas para obtener alta eficiencia. Además, la eficiencia no depende fuertemente de la potencia de operación [56].

2.8.2. Comparación con baterías

Existen muchas semejanzas en las características de la celda de combustible con las baterías, pero también difieren en muchos aspectos. Ambos son dispositivos electroquímicos que producen energía eléctrica directamente a partir de una reacción electroquímica entre el combustible y el oxidante [67]. La batería es un dispositivo de almacenamiento de energía. La máxima energía disponible que puede entregar una batería está limitada por la cantidad de material activo que posee. En una batería el combustible y el oxidante se encuentran dentro de ella (Figura 2.20).

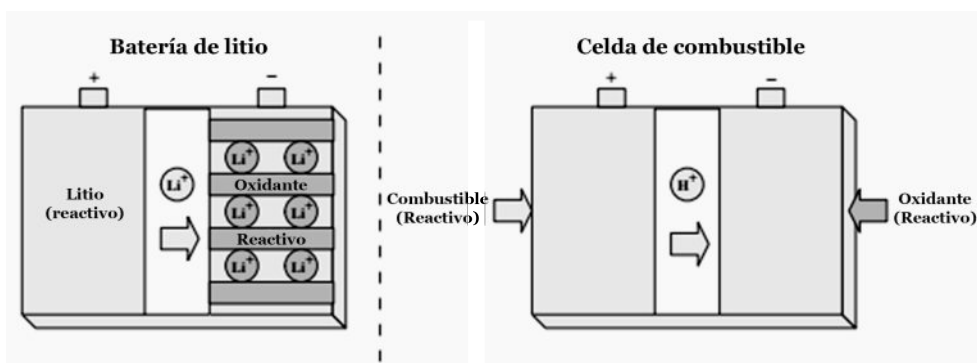


FIGURA 2.20: Comparación esquemática de una celda de combustible y una batería secundaria (recargable). Adaptado de [56].

Las baterías secundarias pueden ser recargadas para regenerar el material activo, esto implica entregar energía, de una fuente externa, a la batería. La celda de combustible es un dispositivo de conversión de energía capaz de producir energía eléctrica de forma indefinida, teóricamente, siempre que se suministren combustible y oxidante a los electrodos [73]. La vida útil de una batería primaria es limitada a la cantidad de material activo almacenado en ella, una vez agotada, la batería no produce más electricidad [74]. Además, las baterías, en general, se autodescargan muy lentamente cuando no son utilizadas. Los electrodos de una batería también son utilizados en el proceso de conversión de energía, por lo tanto, la vida útil de ésta depende de la vida útil de los electrodos. Por lo contrario, las celdas de combustible son

dispositivos de conversión de energía donde los reactivos se encuentran almacenados externamente y son suministrados a la celda bajo demanda. La cantidad de energía que puede producir una celda de combustible es teóricamente ilimitada siempre y cuando sea suministrado el combustible y el oxidante.

2.9. Potencialidades y limitaciones de la celda de combustible

Las celdas de combustible son una tecnología de conversión de energía muy promisoría con numerosas posibilidades de aplicación. Las celdas de combustible presentan ciertas características que la hacen atractiva comparada con las tecnologías convencionales de conversión de energía. Algunas de estas características son:

- **ALTA EFICIENCIA:** las celdas de combustible presentan mayor eficiencia que los motores de combustión interna, por lo que son una alternativa atractiva para ser utilizada en aplicaciones de transporte. También presentan mayor eficiencia que las plantas de generación de electricidad y pueden ser utilizadas para la generación descentralizada de electricidad.
- **BAJA O CERO EMISIONES:** las celdas que utilizan H_2 como combustible no generan emisiones, el único producto es H_2O . Esto lo hace atractivo no solo para automóviles, también para aplicaciones en interior como los submarinos. Sin embargo, el H_2 no es un combustible disponible y excepto que sea generado por fuentes renovables (electrólisis de agua asistido por energía eólica, solar, etc.), en su producción se genera CO_2 , o si se utiliza alcoholes como metanol se generan bajas emisiones de CO_2 . De todos modos, las emisiones generadas en las celdas de combustible son considerablemente menores a las que liberan las tecnologías convencionales y además siempre existe la posibilidad de obtener por fuentes renovables los combustibles para las celdas de combustible.
- **ACCESIBILIDAD DEL COMBUSTIBLE:** al emplear hidrógeno puro, se debe aún avanzar en el desarrollo del almacenamiento, generación y transporte de éste y en la adaptación de los sistemas existentes para reemplazar el uso de combustibles tradicionales por hidrógeno. En cuanto al uso de metanol como combustible

es mucho más sencillo ya que se puede emplear la infraestructura existente para manejar este combustible.

- **PROBLEMAS DE SOBERANÍA ENERGÉTICA:** debido a que los combustibles empleados en las celdas de combustible (H_2 , alcoholes de bajo peso molecular, etc.) pueden ser obtenidos a partir de diversas fuentes existentes en prácticamente toda la superficie del planeta y por medio de varias tecnología de producción (como derivado de combustibles fósiles pero además por electrólisis de agua u otros compuestos, de la biomasa, carbón, gas natural, etc.), esto reduce drásticamente la dependencia del petróleo extranjero lo que impacta en la seguridad nacional.
- **SIMPLICIDAD Y BAJO COSTO:** las celdas de combustibles son una tecnología extremadamente simple. No presentan partes móviles, y son construidas por medio de capas repetitivas de ciertos componentes. Tienen el potencial para ser producidas en masa a costos comparables con las tecnologías existentes e incluso a menores costos. Sin embargo, en la actualidad, las celdas de combustible aún no son económicas, debido a los materiales costosos tales como los polímeros fluorosulfonados empleados como electrolito intercambiador de protones, metales nobles usados como catalizador (Pt, Ru, Au, etc.). Las técnicas de producción en masa, para fabricar los componentes de las celdas y los sistemas auxiliares y para el ensamblado de los *stacks*, aún se encuentran en desarrollo.
- **LARGA VIDA ÚTIL:** al no poseer partes móviles se debe esperar que exhiba una vida útil extendida. La tecnología actual de celda de combustible debe alcanzar durabilidad aceptable para aplicaciones en vehículos (3 - 5 mil horas), pero la durabilidad debe ser mejorada en un orden de magnitud para ser utilizada en aplicaciones de generación estacionaria (40 - 80 mil horas).
- **TECNOLOGÍA MODULAR:** las celdas de combustible son, por su naturaleza, modulares, fácilmente escalables, se puede generar un *stack* con mayor potencia, simplemente por el agregado de más celdas.
- **SILENCIOSA:** son silenciosas lo que lo hace especialmente atractivas para su uso en dispositivos portátiles, sistemas de back-up, y aplicaciones militares.
- **TAMAÑO Y PESO:** las celdas de combustible pueden entregar potencias que

van desde pocos μW hasta los MW, permitiendo a esta tecnología abarcar un amplio rango de aplicaciones, desde alimentar pequeños dispositivos electrónicos portátiles hasta generar electricidad para un edificio. Tanto su peso como su volumen son una ventaja frente a tecnologías como las baterías.

- **DIVERSAS TECNOLOGÍAS:** Existen diferentes tecnologías de celdas de combustible que pueden adaptarse a diferentes condiciones de operación de temperatura, presión y combustible, etc., para un amplio rango de aplicaciones.
- **CAPACIDAD INDEFINIDA:** en principio, siempre que se alimente con los reactivos, la celda de combustible, podrá entregar electricidad sin límite de capacidad. Esta es una de las grandes diferencias con las baterías, donde el material activo es limitado (y por lo tanto su capacidad) y una vez agotado (baterías secundarias) se debe regenerar por medio de la conexión a una red eléctrica.
- **RECARGA INSTANTÁNEA:** a diferencia de las baterías (secundarias) que una vez agotadas para regenerar su material activo deben conectarse a la red eléctrica por un tiempo prolongado, discontinuando la entrega de energía (la cual podrá volver a entregar sólo cuando el proceso de recarga acabe), la celdas de combustible no requieren de regeneración electroquímica (conexión a la red eléctrica). En el caso de las celdas activas, siempre que se suministren los reactivos, entregará electricidad y en el caso de las celdas pasivas sólo necesita cambiar o rellenar el reservorio de los reactivos.
- **POSIBILIDAD DE CO-GENERACIÓN:** debido a que la reacción es exotérmica, produce calor residual que puede ser empleado para entregar de forma combinada energía térmica y eléctrica.

2.10. Aplicaciones de las celdas de combustible

Los sistemas de generación de potencia de celdas de combustible son aptos para un amplio rango de aplicaciones incluido transporte, generación de potencia estacionaria, generación de potencia portable y aplicaciones espaciales y militares.

Las celdas de combustible pueden generar potencia desde una fracción de Watt hasta cientos de kilowatt. Por esta razón puede ser utilizado en todo tipo de

aplicación que requiera generación eléctrica local. En transporte, son utilizadas para alimentar motores eléctricos en automóviles, autobuses, vehículos, utilitarios, motocicletas, bicicletas y hasta submarinos. Son adecuadas para generación de potencia distribuida tanto en viviendas, edificio y comunidades. Incluso puede utilizarse como sistema de cogeneración de potencia y calor resultando un sistema con una eficiencia global extremadamente alta. Como generador de potencia *backup*, las celdas de combustible ofrecen muchas ventajas frente a otros sistemas de generación como los motores de combustión interna (ruido, combustible, confiabilidad y mantenimiento) o la batería (peso, vida útil, recarga). Los sistemas de combustible de pequeño tamaño son muy atractivos para aplicaciones de potencia portátiles, tanto para reemplazar a las baterías (en diversos dispositivos electrónico) o simplemente como sistemas potencia de generación eléctrica. El diseño de los sistemas de celdas de combustible no es necesariamente el mismo para cada una de estas aplicaciones (Tabla 2.5).

CUADRO 2.5: Requerimientos básicos para los sistemas de celdas de combustibles en función de su aplicación. Adaptado de [12].

	Transporte	Estacionario (potencia primaria)	Estacionario (potencia backup)
Potencia	50 - 100 kW	1 - 10 kW y 200 kW	1 - 10 kW
Combustible	Hidrógeno	Reformado	Hidrógeno
Vida (operación)	5.000 h	> 40.000 h	< 2.000 h
Alta eficiencia	Crítico	Crítico	No crítico
Arranque instant.	Muy importante	No importante	Muy importante
Modo de salida	Altamente variable	Variable	~ Constante
Operación	Intermitente	Constante	Intermitente
Voltaje deseado	> 300 V	100/220 V _{CA} ^a	24 o 48 V _{CC} ^b o 110/220 V _{CA}
Recupera. de calor	No necesario	Muy importante	No necesario
Balance de agua	Muy importante	Muy importante	No crítico
Tamaño y peso	Crítico	No crítico	No crítico
Cond. Extremas	Crítico	No crítico	Importante
Costo	< 50 USD kW ⁻¹	< 1.000 USD kW ⁻¹	< 5.000 USD kW ⁻¹

^a **CA**: Corriente Alterna (*Alternating Current*, *AC*).

^b **CC**: Corriente Continua o CD de Corriente Directa (término derivado del inglés *Direct Current*, *DC*).

2.10.1. Sistemas portátiles

En la actualidad, los dispositivos portátiles como laptops, teléfonos celulares, filmadoras, GPS, etc., requieren cada día mayor cantidad de potencia para poder ser utilizados en períodos más largos. Como se ha mencionado anteriormente, las celdas de combustible son fácilmente escalables y tienen la capacidad de ser recargadas fácil

y rápidamente. La tecnología de telefonía celular está avanzando rápidamente, pero uno de los factores limitantes de las nuevas tecnologías es la capacidad de las baterías que alimentan estos dispositivos. Cada vez requieren más potencia para soportar las nuevas funcionalidades y más capacidad de la batería, ya que consumen mucha más energía que los teléfonos más antiguos, por lo que la carga de la batería nunca es suficiente. Los servicios militares también necesitan sistemas de potencia portátil que posean mayor capacidad para alimentar los nuevos equipamientos para los soldados. Además, es una gran ventaja para el área militar que las celdas de combustible sean silenciosas.

2.10.2. Sector de transporte

Son muchos los factores que contribuyeron a impulsar el uso de celdas de combustible en el mercado automotor. La disponibilidad de combustibles fósiles es limitada y, además, debido a esto, es inevitable que ocurra un aumento de los precios. Además, las regulaciones se están volviendo cada vez más estrictas acerca del control de las emisiones al medioambiente.

2.10.3. Aplicaciones estacionarias

Las celdas de combustibles estacionarias pueden producir suficiente electricidad y calor para abastecer a viviendas, comercios y hasta edificios. Además, tiene la capacidad para ser instaladas como sistemas tanto *on-grid*⁸ como *off-grid*⁹, en el primer caso además podría venderse el excedente de electricidad a la empresa de suministro eléctrico convencional. En el caso *off-grid* la celda de combustible puede abastecer a viviendas o edificios que se encuentren alejado de los centros urbanos donde el sistema interconectado eléctrico convencional no existe.

⁸Conectado a la red eléctrica convencional.

⁹Aislado/independiente de la red eléctrica convencional.

Capítulo 3

Celda de Combustible de Metanol Directo

3.1. Introducción

De todos los tipos de celdas de combustible existentes en la actualidad, la celda de combustible de metanol directo (DMFC)(Figura 3.1) merece una especial atención debido a que los reactivos con los que es alimentada son relativamente económicos, abundantes y muy fáciles de almacenar y transportar. Esta celda utiliza como combustible directamente metanol, sin la necesidad de un reformador de combustible previo a la alimentación (lo que lo volvería un sistema costoso y muy complejo). Por otro lado, el cátodo puede ser alimentado con oxígeno, pero también directamente con el aire circundante (21 % O_2). La DMFC opera a temperaturas relativamente bajas, utilizando un electrolito polimérico sólido (membrana) al igual que la PEMFC, el cual transporta también protones del ánodo al cátodo.

El metanol que ingresa al ánodo debe contener agua para que la reacción de oxidación de metanol (MOR) se lleve a cabo. La reacción genera como producto CO_2 , el cual es venteadado del sistema. Además, genera electrones y protones los cuales se transportan hacia el cátodo. Los H^+ lo hacen por migración a través de la membrana polimérica y los e^- son conducidos por un circuito eléctrico externo. En el cátodo, el oxígeno, junto con los protones y electrones, se reduce produciendo únicamente agua y calor (Reacción de Reducción de Oxígeno, ORR).

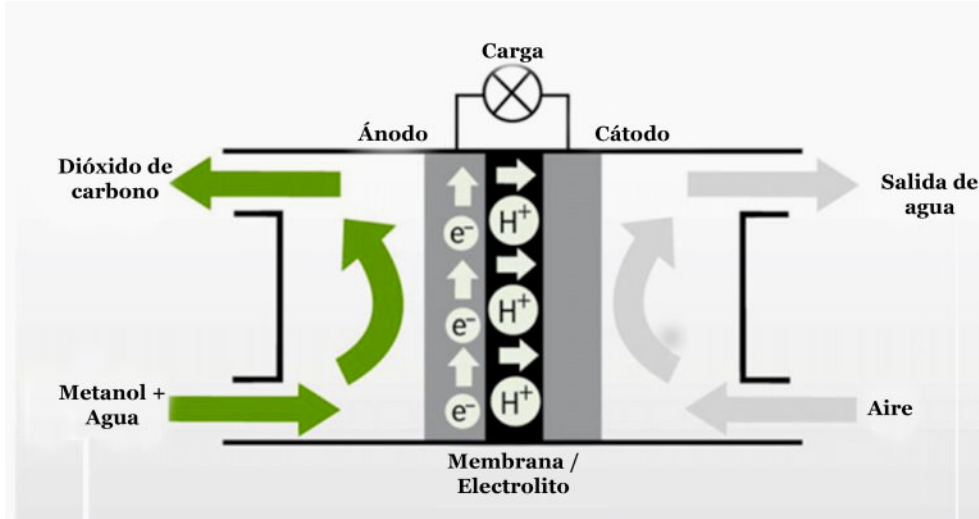
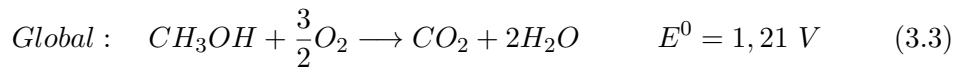
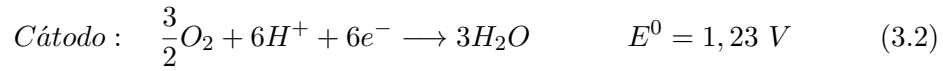
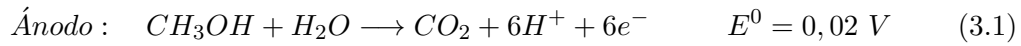


FIGURA 3.1: Esquema Celda de Combustible de Metanol Directo (DMFC). Adaptado de [75]



El metanol es un combustible muy interesante ya que es económico y es un líquido a temperatura ambiente. Estas cualidades hacen que la DMFC sea una alternativa atractiva a la PEMFC, la cual requiere hidrógeno de muy alta pureza. Además, el uso de metanol como combustible es muy ventajoso ya que posee una densidad energética relativamente alta ($173,6 \text{ kcal mol}^{-1}$ vs. $57,7 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ H}_2$) [29], puede obtenerse de fuentes renovables como la biomasa [76, 77] y la infraestructura existente para el abastecimiento de los combustibles convencionales puede ser fácilmente adaptable para operar con metanol.

La DMFC puede ser aplicada potencialmente en sistemas de transporte ya que trabaja a baja temperatura, no produce gran cantidad de calor que deba ser eliminado con sistemas de enfriamiento, presenta un periodo de encendido y apagado muy corto, es muy fácil de recargar, genera muy bajas emisiones contaminantes, es silenciosa y presenta muy bajo mantenimiento debido a que no posee partes móviles. También es considerada como fuente eléctrica para dispositivos electrónicos portátiles como, por ejemplo, para *laptops*, celulares, GPS, etc.

Para que la tecnología de DMFC se vuelva comercialmente competitiva aún se deben resolver ciertos inconvenientes. Las principales son:

1. Baja actividad electrocatalítica de la MOR.
2. Baja actividad electrocatalítica de la ORR y poca tolerancia a la presencia de metanol en el cátodo.
3. *Crossover* de metanol.
4. Costo relativamente elevado.

Tanto la ORR como la MOR poseen cinéticas de reacción lentas. La MOR presenta ciertos inconvenientes que generan alto sobrepotenciales sobre electrodos en base Pt. El metanol, y sus intermediarios de reacción, pueden adsorberse de forma irreversible sobre los sitios activos del catalizador anódico provocando su envenenamiento. Para resolver estos inconvenientes se utiliza como estrategia el desarrollo de nuevos electrocatalizadores multicomponente en base Pt, con mayor actividad electrocatalítica frente a la MOR y que sean tolerantes a los intermediarios de reacción (ej. CO) [78]. Uno de los catalizadores más ampliamente utilizado para el ánodo de la DMFC es una combinación Pt-Ru soportado sobre negro de carbón. En el caso de la ORR, también se utiliza electrocatalizadores en base Pt. El catalizador catódico debe tener la habilidad de adsorber el O_2 , facilitar la escisión del enlace $O - O$ y posteriormente liberar con facilidad las especies oxigenadas que se encuentren adsorbidas sobre los sitios activos, para que el catalizador quede disponible para reducir nuevas moléculas de O_2 .

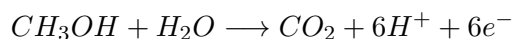
El mayor inconveniente de la DMFC es el *crossover* de metanol, la permeación indeseable de metanol desde el ánodo al cátodo a través de la membrana polimérica

empleada como electrolito sólido. Las membranas que presentan prestaciones adecuadas para ser usadas en las celdas de combustible de tecnología PEM (principalmente del tipo PFSA) tienen la desventaja de que no son totalmente impermeables al metanol. En general, este tipo de membranas (por ejemplo Nafion[®]) requieren un alto grado de hidratación; esto hace que el metanol (altamente soluble en agua) ingrese junto al agua dentro de la membrana y que, posteriormente, la atraviese llegando al cátodo de la celda. Este fenómeno es causado principalmente por dos mecanismos de transporte de masa; por difusión, donde la fuerza impulsora es la diferencia de concentración de metanol entre el ánodo y en el cátodo y por electroósmosis, ya que debido a la diferencia de potencial existente entre los electrodos, el metanol es forzado a moverse hacia el cátodo. Las estrategias para resolver este importante inconveniente de la DMFC (Ver Sección 3.13) son la modificación de la membrana o el reemplazo de ésta por otras que presenten menor (o nula) permeación de metanol [79], la utilización de capas barrera que dificulten el pasaje de metanol [80, 81] y el desarrollo de electrocatalizadores catódicos con alta selectividad hacia la ORR, que en presencia de metanol no se afecte su performance como catalizador catódico y mitigue el efecto negativo del *crossover* de metanol [82, 83, 84].

3.2. Reacciones electródicas en la DMFC

Como se mencionado anteriormente, la DMFC es un dispositivo de conversión de energía química en eléctrica por medio de la electrooxidación de metanol (MOR) en el ánodo y la electroreducción de oxígeno (ORR) en el cátodo, en un proceso que involucra la transferencia de seis electrones y seis protones. Como consecuencia de las reacciones electródicas se genera electricidad, calor residual, CO₂ y agua.

3.2.1. Reacción de oxidación de metanol (MOR)

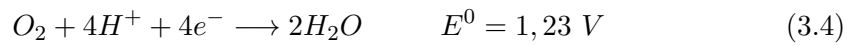


La reacción de electrooxidación de metanol en medio ácido (Ecuación 3.1) es termodinámicamente favorable. El potencial de equilibrio de la oxidación de metanol a CO₂ se encuentra próximo al de la oxidación de hidrógeno (HOR), pero los sobrepotenciales son mayores. En cuanto a la cinética de estas reacciones, la HOR

es más simple, involucrando únicamente la transferencia de dos electrones, mientras que la MOR involucra la transferencia de seis electrones y una serie de intermediarios y subproductos de reacción [85, 1, 86, 87, 88, 89, 90]. Algunos de los intermediarios pueden adsorberse de forma irreversible sobre la superficie del catalizador impidiendo la oxidación completa del metanol [67]. Este proceso, causa una pérdida considerable de voltaje y una gran disminución de la eficiencia de la celda. En general, la cinética de las reacciones que presentan intermediarios adsorbidos y varias etapas se encuentran altamente influenciadas por la naturaleza del catalizador. Por tal motivo, para aumentar la velocidad de oxidación del metanol se requiere el desarrollo de nuevos electrocatalizadores más activos y que resulten más resistentes al envenenamiento por intermediarios adsorbidos.

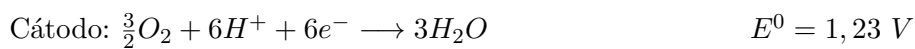
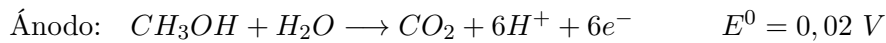
3.2.2. Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

La electroreducción de oxígeno es un proceso multielectrón que ocurre en el cátodo de la celda de combustible. La ORR puede tomar dos caminos diferentes de reacción; el camino directo de cuatro electrones (Ecuación 3.4), en el cual el oxígeno es reducido directamente agua y el camino de dos electrones (Ecuación 3.5), en el cual el oxígeno es reducido a peróxido de hidrógeno seguido por la descomposición o la reducción agua [91, 92, 93].



3.3. Principio de operación de la DMFC

Las reacciones que ocurren en cada electrodo son las siguientes:



Los electrones y protones generados en el ánodo se transportan hacia el cátodo, para que la ORR pueda llevarse a cabo.

Finalmente, la reacción electroquímica global que ocurre en la DMFC generando la corriente eléctrica es:



lo que implica que un mol de metanol (32,04 g) reaccionan con 3/2 moles de oxígeno molecular (considerando el volumen molar normal¹ ideal de un gas, 3/2 moles de gas ocupan un volumen de 33,6 L) generando 1 mol de CO₂ (22,4 L) y 2 moles de agua (36 g) como productos finales de reacción.

3.4. Trabajo eléctrico teórico de la DMFC

La energía térmica Q_{react} (entalpía de reacción, $-\Delta H$) de la Reacción 3.3, cuando ocurre por medio de la reacción química directa es 726 kJ mol⁻¹. Este sería el caso de la combustión de metanol con oxígeno, el cual es un proceso exotérmico, liberando energía. Pero en la celda de combustible no ocurre la reacción de combustión (conversión de energía química en energía térmica), sino la reacción electroquímica, es por ello que la entalpía de reacción es usada simplemente como la energía de entrada a la celda. Esto es la máxima cantidad de energía (térmica) que se le puede extraer al combustible. La celda de combustible convierte la energía química en eléctrica, pero obviamente no toda la energía puede convertirse sólo en electricidad, en toda reacción electroquímica se produce un cambio de entropía, y debido a esto, una porción del calor superior del metanol no puede ser convertido en trabajo útil (electricidad). La porción de la entalpía de reacción (calor superior del metanol) que puede ser convertido en electricidad en la DMFC corresponde a la *Energía Libre de Gibbs* (Ecuación 3.6). En otras palabras, existen ciertas pérdidas irreversibles en la conversión de energía debido a la creación de entropía (dS).

¹ El volumen molar normal de un gas (V_M [94]) es el volumen ocupado por un mol de un gas en condiciones normales elegidas arbitrariamente, suponiendo que el gas cumple con la *Ley de los Gases Ideales*. El V_M en cualquier clase de condiciones normales, si se cumple la validez de $pV = nRT$, debe ser una constante universal, la misma para todos los gases. El volumen, a condiciones normales, de cualquier masa de gas es el producto del número de moles presentes por el V_M . Se ha comprobado, experimentalmente, que el volumen que ocupa un mol de cualquier gas ideal en condiciones estándar (1 atm y 0 °C) es de 22,4140 litros [95].

$$dG = dH - TdS \quad (3.6)$$

La *Energía Libre de Gibbs* de la reacción ($-\Delta G$) es 702 kJ mol^{-1} [96]. Este valor corresponde a la energía eléctrica máxima que teóricamente podría ser obtenida de la reacción 3.3 cuando sigue el mecanismo electroquímico.

Por razones prácticas, es conveniente expresar estos valores de energía en electrón volt ($1 \text{ eV} = n \cdot 96,43 \text{ kJ mol}^{-1}$), donde n es el número de electrones que participan en la reacción por mol de combustible). En este caso, $n = 6$ electrones por mol de metanol. En estas unidades, la entalpía de la reacción es $1,25 \text{ eV}$ (E_{th}) y la *Energía Libre de Gibbs* es $1,21 \text{ eV}$ (E^0).

3.5. Potencial teórico de la DMFC

En términos generales, el trabajo eléctrico es generado por el movimiento de una carga (e^-) debido a una diferencia de potencial.

$$W_{el} = q E \quad (3.7)$$

donde:

W_{el} : trabajo eléctrico [J mol^{-1}]

q : carga eléctrica [C mol^{-1}]

E : potencial [V]

La carga total transferida en la reacción de la DMFC por mol de metanol consumido es:

$$q = n N_{Avg} q_{el} \quad (3.8)$$

donde:

n : numero de electrones por molécula de combustible.

N_{Avg} : Numero de Avogadro (número de moléculas por mol) = $6,022 \times 10^{23}$ moléculas mol^{-1} .

q_{el} : carga de un electrón = $1,602 \times 10^{19}$ C electron $^{-1}$.

el producto del número de Avogadro (N_{Avg}) y la carga de 1 electrón (q_{el}) es conocido como *Constante de Faraday* ($F = 96485$ C electrón mol^{-1} , [$C = A \cdot s$]).

Por lo tanto, el trabajo eléctrico es (3.9):

$$W_{el} = nFE \quad (3.9)$$

Como se mencionó anteriormente, la máxima energía eléctrica generada en la DMFC corresponde a la *Energía Libre de Gibbs* (dG), Ecuación 3.10.

$$W_{el} = \Delta G \quad (3.10)$$

entonces el potencial teórico de la DMFC viene dado por la Ecuación 3.11.

$$E = \frac{\Delta G}{nF} \quad (3.11)$$

reemplazando por los valores correspondientes:

$$E = \frac{\Delta G}{nF} = \frac{702 \text{ J mol}^{-1}}{6 \cdot 96485 \text{ A s mol}^{-1}} = 1,213 \text{ V} \quad (3.12)$$

por lo tanto, a 25 ° C el potencial teórico de la DMFC es 1,213 V.

Dada la reacción química genérica (3.13):



La constante de equilibrio para la reacción (3.13) en función de las concentraciones (se puede hacer lo propio en función de las presiones parciales para reacciones en fase gaseosa) queda definida como (Ecuación 3.14):

$$Q = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} \quad (3.14)$$

El cambio de la *Energía Libre de Gibbs*, ΔG , y la constante de equilibrio, Q , se encuentran relacionados por medio de la Ecuación 3.15.

$$\Delta G_{reaccion} = -R \cdot T \cdot \ln [Q] \quad (3.15)$$

Por lo tanto, si ΔG^0 , Q o E_{celda}^0 es conocida o puede ser calculada, las otras dos cantidades pueden ser determinadas. El esquema de la Figura 3.2 muestra gráficamente la relación existente entre estas tres cantidades.

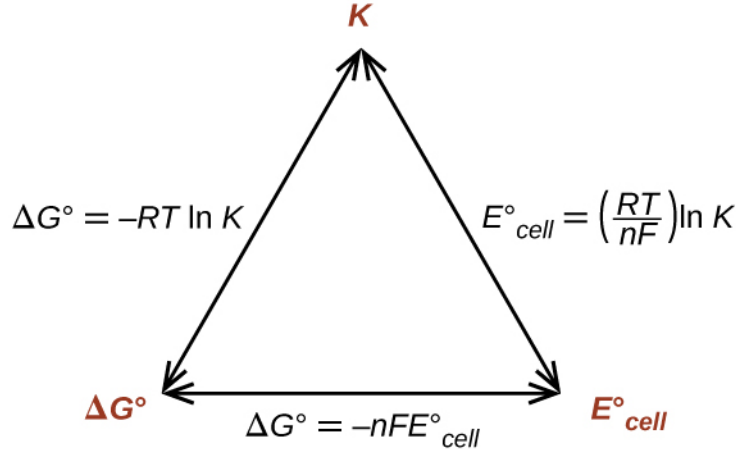


FIGURA 3.2: Esquema de la relación existente entre E , G y Q .

El cambio de la energía de Gibbs, a presión y temperatura constantes, en condiciones no estándar, está relacionado con el cambio de la *Energía Libre de Gibbs Estándar* ΔG^0 por medio de la Ecuación 3.16.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \right) = \Delta G^\circ + R T \ln Q \quad (3.16)$$

sustituyendo el cambio de energía de Gibbs por la definición 3.10 ($\Delta G = -nFE$ y $\Delta G^0 = -nFE^0$)

$$-nFE = -nFE^0 + R T \ln [Q] \quad (3.17)$$

dividiendo todo por $-nF$

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln [Q] \quad (3.18)$$

la Ecuación “anterior” (3.18) es la conocida como *Ecuación de Nernst*, que permite determinar el potencial de equilibrio termodinámico de la DMFC en condiciones no-estándar determinando la influencia que tiene la temperatura y las concentraciones (o presiones parciales) de los reactivos en el potencial de la celda de combustible.

3.6. Electroquímica de la DMFC

La operación de la DMFC se basa en convertir directamente la *Energía Libre de Gibbs* en electricidad por medio de la ocurrencia en simultáneo de las Ecuaciones 3.1 y 3.2 (hemireacciones, MOR y ORR, respectivamente) separadamente en el ánodo y cátodo, en cada caso. Las reacciones electródicas ocurren más precisamente en la interfase electrodo-electrolito y, debido a que existen gases involucrados en ambas reacciones, los electrodos deben ser porosos, para permitir, en el ánodo, la evacuación del CO_2 y, en el cátodo, la entrada de O_2 . La porosidad de los electrodos y la hidrofobicidad de éstos (para impedir la acumulación de líquido dentro los poros que perjudica la transferencia de masa de los gases) son parámetros muy importantes de los electrodos de difusión de gases ya que, si la porosidad y/o la hidrofobicidad son demasiado elevadas aumenta su resistencia eléctrica y por ende dificulta el flujo de los electrones.

3.6.1. Velocidad de reacción

Las reacciones electroquímicas involucran tanto la transferencia de carga eléctrica como un cambio en la *Energía Libre de Gibbs* [42]. La velocidad de una reacción electroquímica está determinada por una barrera de energía de activación (E_a) que la carga debe sobrepasar (Figura 3.3). Al utilizar un catalizador la E_a a superar se reduce a la cantidad E_a^* . La velocidad a la cual ocurre la reacción electroquímica sobre la superficie del electrodo es la velocidad a la cual los electrones son consumidos

o liberados (corriente eléctrica). La densidad de corriente es la corriente por unidad de área superficial, la cual, por la *Ley de Faraday* (Ecuación 3.19), se sabe que es proporcional a la transferencia de carga y al consumo de reactivos (o generación de productos) por unidad de área.

$$i = nFJ \quad (3.19)$$

donde nF es la carga transferida (C mol^{-1}) y J es el flujo de reactivo por unidad de área (mol cm^{-2}).

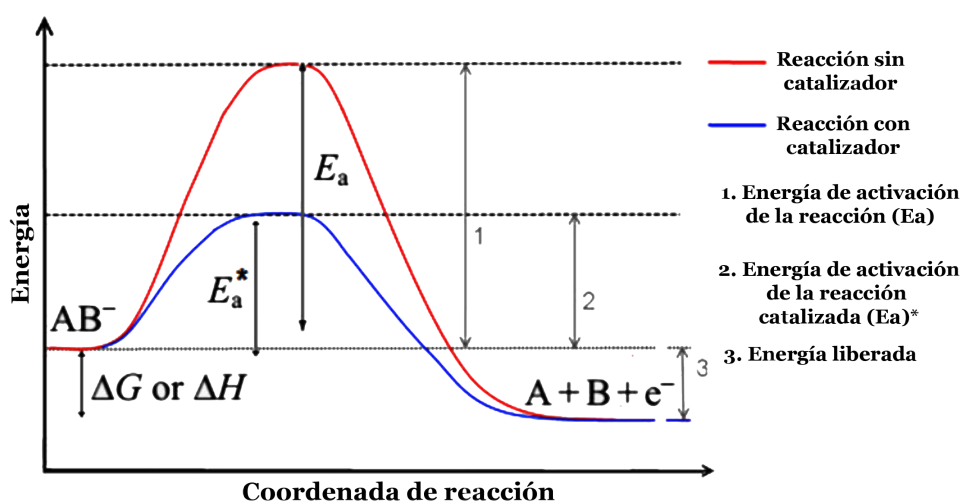


FIGURA 3.3: Esquema general de la energía de activación que se debe superar para que la reacción de oxidación sea termodinámicamente favorecida, E_a . La barrera de activación puede ser superada mediante la aplicación de una energía externa, en la forma de potencial, calor, luz, etc. La energía de activación de la reacción catalizada es E_a^* .

3.6.2. Potencial de electrodo

En cada electrodo, j , en contacto con un electrolito, se establece un determinado valor de potencial de electrodo E_j . Este valor de potencial puede ser medido, únicamente, relativo al potencial de otro electrodo. Por convención, en electroquímica, el potencial de cualquier electrodo es referido al potencial del denominado Electrodo de Hidrógeno Estándar (SHE²), el cual se estableció, arbitrariamente, como cero. El

² SHE= Standard Hydrogen Electrode.

SHE es un electrodo de platino de gran área superficial activa sumergido en una solución de ácido sulfúrico con una actividad iónica media, de H^+ , unitaria y en contacto con hidrógeno gaseoso a 1 bar.

El potencial de un electrodo puede estar en equilibrio (reversible) o en no-equilibrio (irreversible). El potencial de equilibrio de un electrodo (E_j^0) refleja las propiedades termodinámicas de la reacción electródica que está ocurriendo en él (potencial termodinámico). El electrodo anódico de una PEMFC es un ejemplo de electrodo en el que queda establecido su potencial de equilibrio ($E_{oh.c}^0$) al suministrarle H_2 a 1 bar en contacto con un electrolito ácido apropiado, estableciéndose un valor muy próximo a 0 V vs. SHE (dependiendo del pH del electrolito el (E^0) difiere significativamente). Por otro lado, el cátodo de la PEMFC, donde se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno, es un ejemplo de electrodo con un valor de potencial en no-equilibrio. El valor termodinámico de potencial $E_{o.c}^0$ del electrodo de oxígeno es 1,229 V (vs. SHE). Sin embargo, cuando se suministra O_2 al cátodo a 1 bar, su potencial se establece alrededor de 0,8 - 1,0 V (potencial de estado estacionario), esto es $\sim 0,3 - 0,4$ V menos positivo que el valor termodinámico. El grado en el cual los potenciales de electrodo están en no-equilibrio depende de las velocidades relativas de las reacciones de electrodo. Bajo las mismas condiciones, la velocidad de la ORR es 10 órdenes de magnitud más lenta que la de la HOR. En electroquímica, las velocidades de reacción son caracterizadas por los valores de densidad de corriente de intercambio i^0 , la cual representa la densidad de corriente cuando la velocidad de reacción directa es igual a la reacción inversa en el potencial de equilibrio (velocidad de reacción neta o corriente neta igual a cero).

3.7. Pérdidas de Polarización

Cuando la celda de combustible es alimentada con los reactivos, pero no se drena corriente, el potencial de la celda esperado sería el potencial teórico de la celda o al menos cercano a él. Sin embargo, en la práctica, este potencial denominado potencial de circuito abierto (OVC) es significativamente menor al potencial teórico. Esto se debe a que existen ciertas pérdidas de voltaje en la celda incluso cuando no se genera una corriente externa (útil). Cuando se aplica una carga a la celda, comienza a generar corriente, y el potencial disminuye aún más debido a ciertas

pérdidas inevitables, siendo esta pérdida directamente proporcional a la corriente generada.

Para que comience a circular corriente por los electrodos la celda debe llevar a cabo un trabajo eléctrico que hace que el potencial se desvíe del potencial de equilibrio (Ecuación 3.20). Esta diferencia entre el potencial y el potencial de equilibrio es denominada *sobrepotencial*, η , siendo este sobrepotencial la sumatoria de una serie de sobrepotenciales que ocurren en las celdas de combustible.

$$E_{celda, i \neq 0} = E_{celda, i=0} - \sum \eta \quad (3.20)$$

Cada uno de los sobrepotenciales tiene una naturaleza diferente. Existe una serie de sobrepotenciales, de los cuales los más importantes son el de activación (η_{act}), el óhmico (η_{ohm}) y el de concentración (η_{conc}). Cada uno de ellos predomina en diferentes rangos de densidad de corriente; así, a bajas densidades de corriente el sobrepotencial de activación es el más predominante; a muy altas densidades de corriente el sobrepotencial de concentración es el que predomina frente a los otros y, a corrientes intermedias, el sobrepotencial óhmico es el predominante. Sin embargo, la pérdida de voltaje debida a la polarización de activación es la más grande en todo el rango útil de densidad de corriente.

Es importante resaltar que las polarizaciones cinética (activación), óhmica y de concentración no son discretas (los tres sobrepotenciales contribuyen en todo el rango de densidades de corriente), tal como se observa en la Figura 3.4.

3.7.1. Pérdidas por activación (Sobrepotencial de activación, η_a)

Para que la reacción electroquímica ocurra, tiene que existir una diferencia entre el potencial de operación y el potencial de equilibrio. Este sobrepotencial es denominado sobrepotencial de activación y está relacionado con la cinética lenta de la reacción electródica. Cuanto mayor es la densidad de corriente de intercambio, menor será el sobrepotencial de activación.

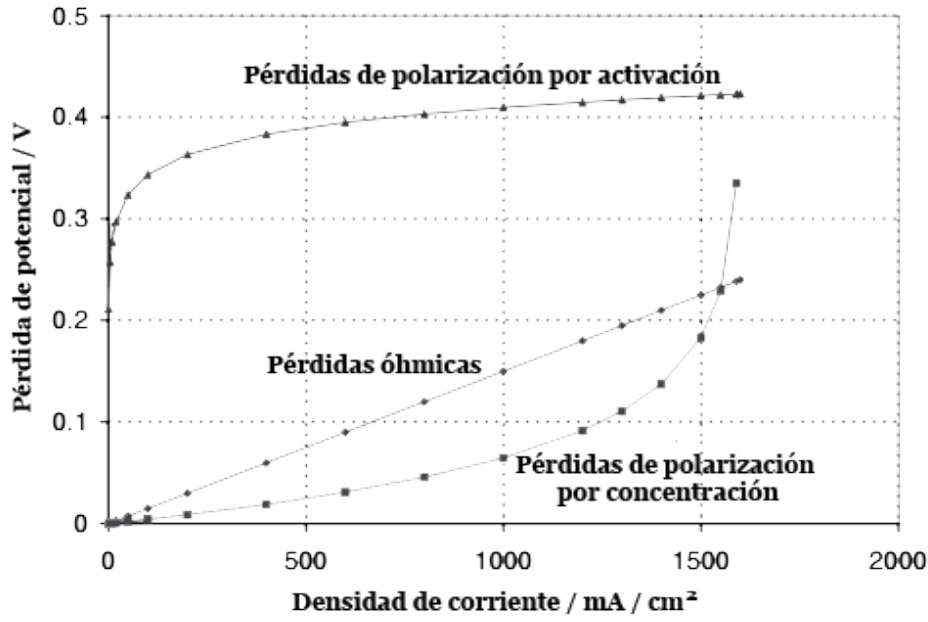


FIGURA 3.4: Gráfico de las pérdidas de voltaje en la celda de combustible. Se muestra de forma proporcional como afecta cada uno de los sobrepotenciales en todo el rango útil de densidades de corriente.

La relación existente entre la corriente y el sobrepotencial de activación viene dada por la *Ecuación de Butler-Volmer*³ (Ecuación 3.21).

$$i = i_0 \left[e^{\left(\frac{\alpha_A n F}{RT} \eta_{act} \right)} - e^{\left(-\frac{\alpha_C n F}{RT} \eta_{act} \right)} \right] \quad (3.21)$$

donde n es el número de electrones puestos en juego en la reacción electroquímica y α_A y α_C son los *coeficientes de transferencia*⁴ del ánodo y el cátodo, respectivamente.

La Ecuación 3.21 es relevante cuando la transferencia de carga domina la reacción electroquímica. En la celda de combustible, esto ocurre cuando el sobrepotencial es bajo al igual que la densidad de corriente. Como en las reacciones que siguen un mecanismo químico, las reacciones electroquímicas deben superar una barrera de activación (barrera electrónica), la cual es inferior si se utiliza un catalizador, por lo tanto, la actividad intrínseca del electrocatalizador es de suma importancia para disminuir este sobrepotencial (Figura 3.5a). En la DMFC, estas pérdidas ocurren en

³también conocida como *Ecuación de Erdey - Grúz - Volmer*.

⁴El coeficiente de transferencia, α , es una medida de la simetría de la barrera energética [97]. Donde $\alpha_A + \alpha_C = 1$.

ambos electrodos, pero si bien el sobrepotencial de activación del cátodo es superior, no se puede despreciar ninguno de los dos sobrepotenciales de activación.

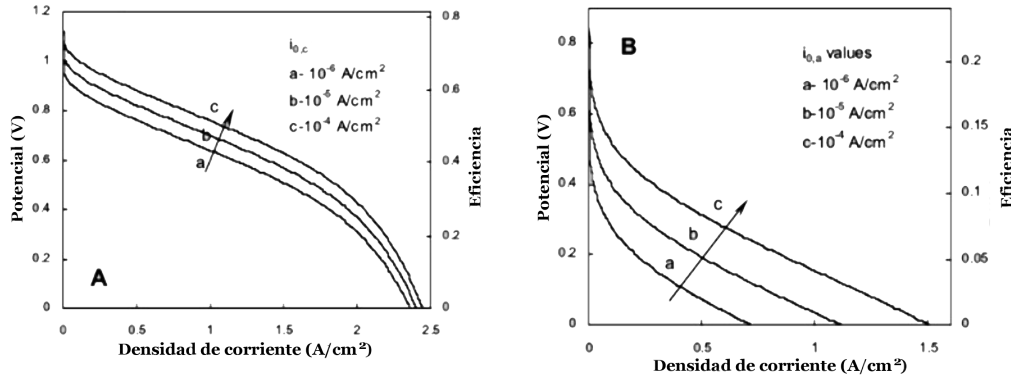


FIGURA 3.5: Dependencia del potencial de la celda con la densidad de corriente a diferentes densidades de corriente de intercambio. (a) PEMFC, (b) DMFC. Adaptado de [66]

En las PEMFC el sobrepotencial de activación depende principalmente de la densidad de corriente de intercambio de la reacción de oxígeno en el cátodo. En la Figura 3.5A puede observarse que la densidad de corriente de intercambio de la reacción de reducción de oxígeno crece de 10^{-6} a 10^{-4} A cm⁻², existiendo un desplazamiento paralelo de las curvas de potencial de la celda versus densidad de corriente, pero estos desplazamientos no son tan grandes debido a la dependencia semilogarítmica del potencial de la celda con la densidad de corriente de intercambio. Se considera, para todos los casos, que la densidad de corriente de intercambio de la reacción de oxidación de hidrógeno, $i_{0,A}$, es 1 A cm⁻². Por lo tanto, la variación del potencial de la hemicelda del electrodo de hidrógeno con la densidad de corriente será lineal en todo el rango de densidades de corriente. Es por ello que el comportamiento semi-exponencial de la curva del potencial de la celda vs. la densidad de corriente a bajas densidades de corriente es debido a la cinética lenta de la reacción de electrodo de oxígeno.

Si el sobrepotencial de activación es $\eta_{act} \geq 50 - 100$ mV la Ecuación 3.21 se puede simplificar a la denominada *Ecuación de Tafel* (3.22).

$$\eta_{act} = \frac{RT}{\alpha n F} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \quad (3.22)$$

donde $\frac{RT}{\alpha n F}$ se denomina *Pendiente de Tafel*.

Para el caso de la DMFC, a diferencia de la PEMFC, en el sobrepotencial de activación se debe tener en cuenta también la contribución anódica (debido a la cinética lenta de la MOR). Se considera que la densidad de corriente de intercambio catódica, de la ORR, es constante ($i_{0,C} = 10^{-6} \text{ A cm}^{-2}$), mientras que la densidad de corriente de intercambio anódica, $i_{0,A}$, varía desde 10^{-6} a $10^{-4} \text{ A cm}^{-2}$. Además, el sobrepotencial de activación anódico ($\eta_{act,A}$) también tiene un comportamiento tipo Tafel con una pendiente de $120 \text{ mV década}^{-1}$, mientras que para la ORR la pendiente de Tafel es de solo $60 \text{ mV década}^{-1}$. Esto implica que, debido a una mayor pendiente de Tafel, la caída del E al ir aumentando la i drenada, es mucho más significativa para la reacción anódica que para la catódica. Por lo tanto, al ir aumentando la i drenada en una DMFC, el E de la celda cae más rápidamente (Figura 3.5B) que en el caso de la PEMFC (Figura 3.5A).

Tanto para la PEMFC como para la DMFC (Figura 3.5), las curvas de polarización para diferentes densidades de corriente de intercambio sufren un corrimiento paralelo en la región lineal (suponiendo $R = 0,2 \text{ ohm cm}^2$). Como consecuencia de que la MOR tiene una pendiente de Tafel mayor que la ORR, las curvas E vs. i de la DMFC presentan una mayor separación en comparación con aquellas correspondientes a la PEMFC (reacción anódica rápida). Además, debido a los bajos valores de densidad de corriente de intercambio para ambas hemi-reacciones, el potencial de la DMFC se vuelve 0 en la región lineal sin alcanzar la región limitada por el transporte de masa. Esto último no ocurre en la PEMFC debido a que sólo la reacción catódica es altamente irreversible, mientras que la reacción de oxidación de hidrógeno es bastante reversible. Para todo el rango útil de densidad de corriente la eficiencia de la PEMFC es aproximadamente 4 veces más alta que la de la DMFC [66].

3.7.2. Pérdidas óhmicas (sobrepotencial óhmico, η_{ohm})

A densidades de corrientes intermedias, comienza a tener mayor relevancia el sobrepotencial óhmico. Este sobrepotencial ocurre debido a la resistencia iónica de la membrana (dificultad al flujo de iones a través de ella) y la resistencia de los electrones a fluir a través de los componentes conductores electrónicos de la celda de

combustible (Figura 3.6). Estas pérdidas pueden ser expresadas por la *Ley de Ohm* mediante la sumatoria de resistencias mediante la Ecuación 3.23.

$$\eta_{ohm} = \sum_j i R_j \quad (3.23)$$

donde i es la densidad de corriente y R es la resistencia interna total de la celda, con $R_j = R_i, R_e, R_c$ correspondientes a la resistencia iónica, electrónica y de contacto, respectivamente.

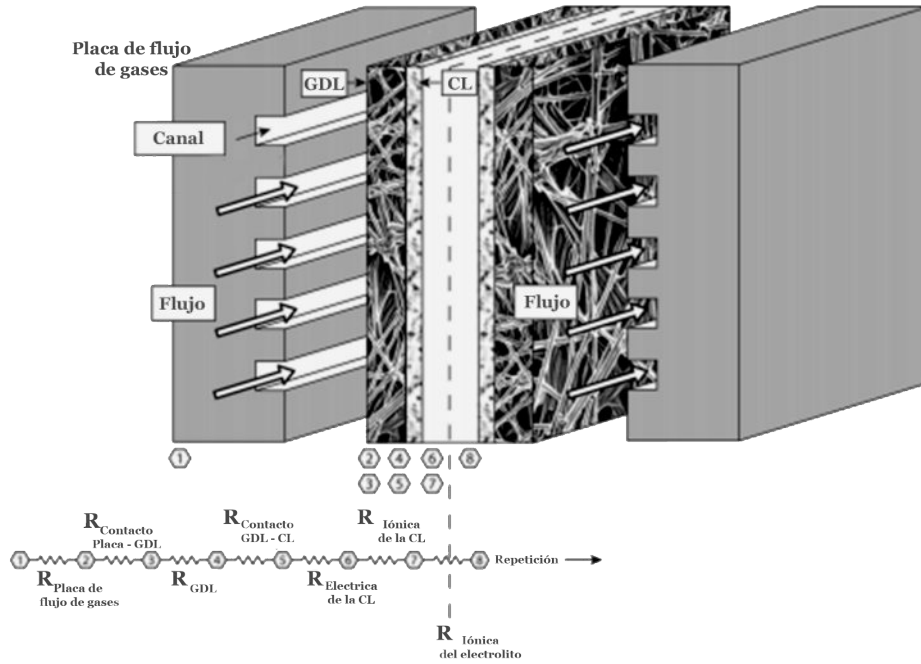


FIGURA 3.6: Equivalente óhmico de las pérdidas en la PEMFC. Adaptado de [39]

La resistencia electrónica es prácticamente despreciable incluso cuando, para fabricar los colectores de corriente, se utilizan materiales relativamente poco conductores, comparado con la mayoría de los metales como, por ejemplo, el grafito⁵. En cuanto a la resistencia iónica y la de contacto son aproximadamente del mismo orden de magnitud. Los valores típicos de R varían entre 0,1 y 0,2 $\Omega \text{ cm}^2$.

⁵El grafito posee una conductividad eléctrica, ρ , uno o dos órdenes de magnitud más baja que los metales como la plata ($6,30 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [98]), el cobre ($5,96 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [99]), el aluminio ($3,77 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [98]), el oro ($4,1 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [98]), el acero ($1,00 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [98]), el titanio ($2,38 \cdot 10^7 \text{ S m}^{-1}$ [100]), el acero inoxidable ($1,45 \cdot 10^6 \text{ S m}^{-1}$ [100]), etc. La conductividad eléctrica del grafito está en el orden de $2 - 3 \cdot 10^5 \text{ S m}^{-1}$ [101]. Valores de ρ tomados a 293 K.

3.7.3. Pérdidas por transporte de masa (sobrepotencial de concentración, η_{conc})

El sobrepotencial de concentración η_{conc} ocurre, al igual que el óhmico, en todo el rango útil de densidades de corriente, pero se vuelve más relevante a altas densidades de corriente. Este sobrepotencial se genera cuando un reactivo es rápidamente consumido en el electrodo por la reacción electroquímica y, por lo tanto, se establece un gradiente de concentración entre el electrodo y el seno del electrolito. La *Ecuación de Nernst* (3.18) establece que el potencial cambia con la concentración (presión parcial). Esta ecuación puede reescribirse tomando la diferencia de concentración en el seno y en la superficie del electrodo (Ecuación 3.24).

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_B}{C_S} \right) \quad (3.24)$$

donde:

C_B : concentración de reactivos en el seno del electrolito [mol cm³].

C_S : concentración de reactivos sobre la superficie del catalizador [mol cm³].

Considerando la primera *Ley de Fick* de difusión en una dimensión (Ecuación 3.25), el flujo de reactivo es proporcional al gradiente de concentración.

$$N = \frac{D \cdot (C_B - C_S)}{\delta} A \quad (3.25)$$

donde:

N : flujo de reactivos [mol s⁻¹].

D : coeficiente de difusión de la especie reactiva [cm² s⁻¹].

A : área activa del electrodo [cm²].

δ : distancia de difusión [cm].

En estado estacionario la velocidad a la cual el reactivo es consumido en la reacción electroquímica es igual el flujo de difusión (Ecuación 3.26).

$$N = \frac{I}{nF} \quad (3.26)$$

Combinando las dos Ecuaciones anteriores, 3.25 y 3.26, se obtiene la relación entre la densidad de corriente y el gradiente de concentración del reactivo (Ecuación 3.27).

$$i = \frac{nFD \cdot (C_B - C_S)}{\delta} \quad (3.27)$$

Por lo tanto, la concentración de reactivos sobre la superficie del electrodo depende de la densidad de corriente, cuanto mayor sea la densidad de corriente menor será la concentración sobre la superficie. La concentración superficial alcanza el valor de cero cuando la velocidad de consumo se vuelve igual a la velocidad de difusión. En otras palabras, el reactivo es consumido a la misma velocidad a la cual alcanza la superficie y como resultado la concentración de reactivos en la superficie del catalizador es igual a cero. La densidad de corriente a la cual se da este fenómeno, es denominada *densidad de corriente límite* (i_L). La corriente límite es la máxima corriente que la celda de combustible puede producir, debido a que no existe reactivo sobre la superficie del catalizador. Por lo tanto, cuando $C_S = 0$ entonces $i = i_L$, quedando definida la corriente límite, i_L , por la Ecuación 3.28.

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (3.28)$$

Combinando las ecuaciones anteriores queda definido el sobrepotencial de concentración, η_{conc} , (Ecuación 3.29). Cuando se alcanza la corriente límite, el potencial de la celda cae bruscamente (ver Figura 3.4).

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{i_L}{i_L - i} \right) \quad (3.29)$$

Existen otros factores que pueden contribuir al sobrepotencial de concentración como, por ejemplo, la lenta difusión del reactivo a través de los poros del electrodo, la dilución de los reactivos, la inundación de los electrodos, etc.

3.7.4. Otras pérdidas: Corrientes internas y *crossover*

A pesar de que la membrana polimérica no debe conducir la corriente eléctrica y debería ser impermeable a los reactivos, una pequeña cantidad de combustible difunde del ánodo al cátodo (*crossover* de metanol) y parte de los electrones también podrían atravesar la membrana (corriente de cortocircuito). Debido a que el metanol puede liberar hasta 6 electrones por molécula, el *crossover* de metanol y las corrientes internas son esencialmente equivalentes. Cada molécula de metanol que difunde a través de la membrana polimérica y reacciona con oxígeno en el cátodo resulta en 6 electrones menos en la generación de corriente eléctrica que circula a través del circuito externo. Estas pérdidas de corriente podrían parecer insignificantes en la operación de celdas de combustible debido a que la velocidad de permeación del combustible (o de los electrones) es varios órdenes de magnitud inferior a la velocidad de consumo de combustible en el ánodo o a la corriente eléctrica total generada. Sin embargo, cuando la celda de combustible se encuentra a potencial de circuito abierto o cuando está operando a muy bajas densidades de corriente, estas pérdidas podrían tener un efecto dramático en el potencial de la celda (Figura 3.7).

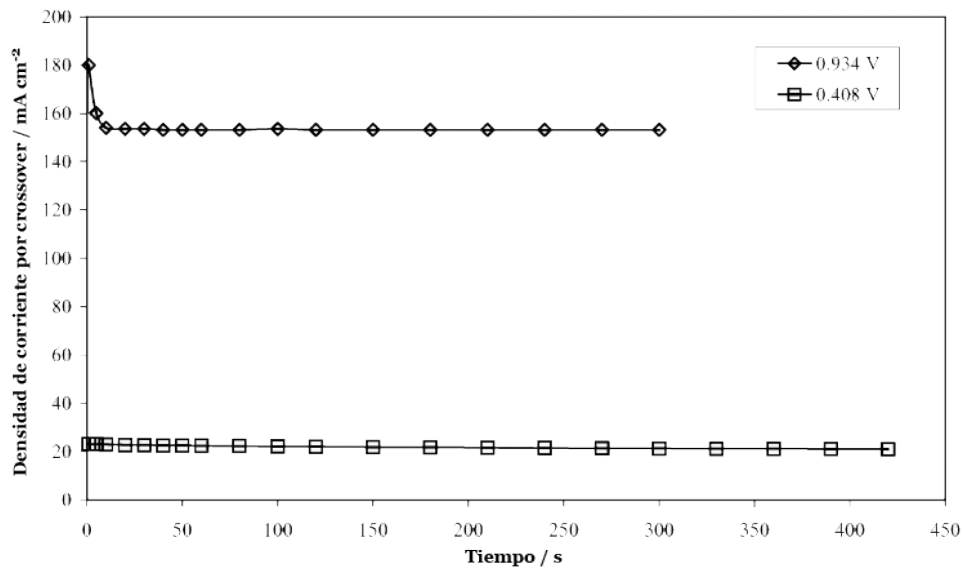


FIGURA 3.7: Cambio en la corriente de *crossover* de metanol con el tiempo en una DMFC. Diferencia en la corriente de *crossover* de metanol al aplicar un potencial elevado (0,9 V) y uno bajo (0,4 V). Condiciones: solución 0,5 M de CH₃OH, $T_{celda} = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$. Adaptado de [102].

La densidad de corriente eléctrica total, (Ecuación 3.30), es la suma de la

corriente externa útil, i_{ext} , y las pérdidas de corriente, i_{loss} , debidas al *crossover* de metanol y a las corrientes internas.

$$i = i_{ext} + i_{loss} \quad (3.30)$$

Utilizando la definición de densidad de corriente total (3.30) en la Ecuación 3.21 se puede obtener de forma aproximada el potencial de la celda (Ecuación 3.31).

$$E_{celda} = E^0 \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_0} \right) \quad (3.31)$$

Por lo tanto, incluso cuando la corriente externa es cero, como a potencial de circuito abierto (OCV), Ecuación 3.32, el potencial de la celda podría ser significativamente menor al potencial reversible de la celda de la Figura 3.7.

$$E_{celda, OCV} = E^0 \frac{RT}{\alpha F} \ln \left(\frac{i_{loss}}{i_0} \right) \quad (3.32)$$

A pesar de que el *crossover* de metanol y las corrientes internas son equivalentes, físicamente, tienen diferentes efectos en la celda de combustible. Las pérdidas de electrones ocurren luego de que la reacción electroquímica se lleva a cabo y, por lo tanto, tiene un efecto en ambos electrodos. El metanol que atraviesa la membrana no es consumido por la reacción electroquímica en el ánodo, sin embargo, puede reaccionar en el cátodo generando un potencial mixto, despolarizando el cátodo, lo que reduce el potencial del cátodo y por ende el de la celda. El *crossover* de metanol por difusión aumenta, al aumentar la concentración de metanol que alimenta el ánodo (ver Figura 3.8). Sin embargo, éste disminuye cuando la celda comienza a generar corriente, debido a que la concentración en la superficie del ánodo es menor y por ende la fuerza impulsora de la difusión también lo es.

3.8. Curva de polarización

Cómo se ha descrito anteriormente, el potencial termodinámico de la celda no puede ser alcanzado en la práctica incluso cuando no hay flujo de corriente, o

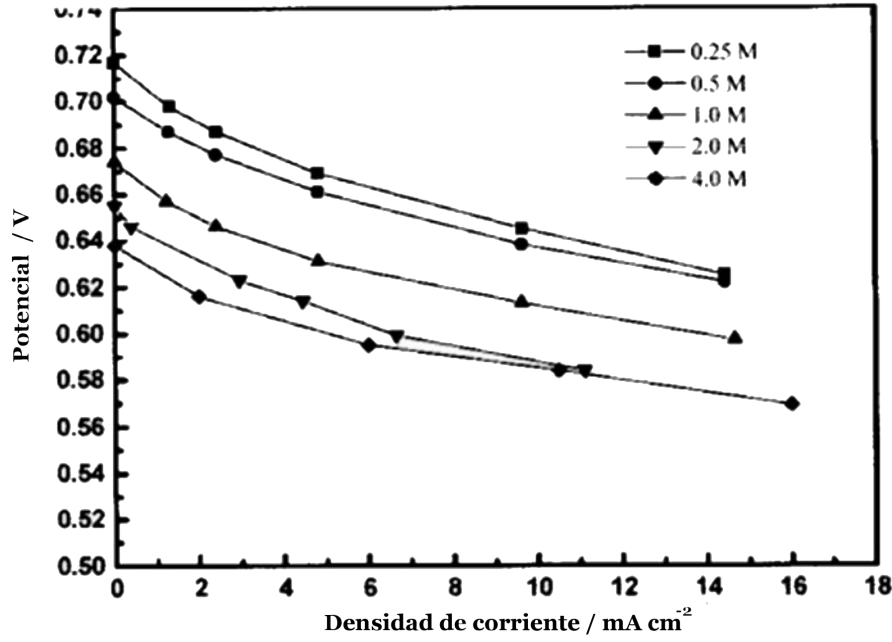


FIGURA 3.8: Curvas de polarización de una DMFC con diferentes concentraciones de metanol a bajas densidades de corriente. Concentraciones de 0,25 - 4 M de CH_3OH , $T_{\text{celda}} = 75^\circ\text{C}$. Adaptado de [103].

sea, el potencial a circuito abierto. Más aún, cuando existe un drenaje de corriente la celda debe realizar un trabajo eléctrico extra para vencer los sobrepotenciales que provocan una disminución en el potencial de la celda. Por lo tanto, reescribiendo la Ecuación 3.20, el potencial de la celda cuando existe un drenaje de corriente puede ser expresada por la diferencia entre el potencial a circuito abierto (cuando $i = 0$) y la sumatoria de los módulos de los sobrepotenciales (Ecuación 3.33):

$$E_{\text{celda}} = E^0(T, P) - \eta_{\text{act},A} - |\eta_{\text{act},C}| - \eta_{\text{ohm}} - \eta_{m,A} - |\eta_{m,C}| - \eta_x \quad (3.33)$$

donde $E^0(T, P)$ es el potencial teórico a circuito abierto en equilibrio de la celda (calculado por la Ecuación de Nernst 3.18). Siendo, $\eta_{\text{act},A}$ y $\eta_{\text{act},C}$ los sobrepotenciales de activación anódico y catódico, respectivamente. η_{ohm} es el sobrepotencial óhmico, $\eta_{m,A}$ y $\eta_{m,C}$ los sobrepotenciales de concentración anódico y catódico, respectivamente, y η_x es el sobrepotencial derivado del *crossover* de metanol.

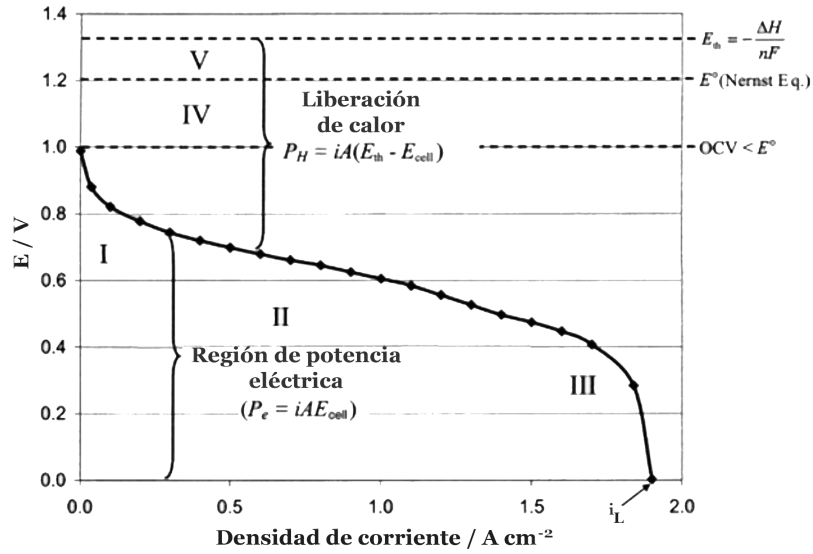


FIGURA 3.9: Curva de polarización de una celda de combustible típica con las correspondientes pérdidas de voltaje. Adaptado de [39].

La curva de polarización representa la relación existente entre el voltaje de la celda y la densidad de corriente. Esta representación gráfica, del voltaje en función de la corriente, es ampliamente utilizada para evaluar la performance de una celda de combustible.

Teniendo en cuenta las pérdidas de voltaje (ver Sección 3.7), la curva de polarización puede ser dividida en cinco regiones dentro de las cuales un sobrepotencial predomina sobre los otros (Figura 3.9). En la Tabla 3.1 se detalla brevemente las diferentes regiones de la curva de polarización junto a las pérdidas de voltaje.

Es importante recordar que, a pesar de que en una región uno de los sobrepotenciales sea el predominante, todos contribuyen en mayor o menor medida en todo el rango de densidades de corriente. En las regiones I, II y III (Figura 3.9), la densidad de corriente es controlada por la polarización de activación η_{act} , óhmica η_{ohm} y de concentración η_{conc} , respectivamente. En la región IV la desviación del potencial respecto del potencial de equilibrio de Nernst se debe al sobrepotencial (η_x) generado por cortocircuitos internos y al *crossover* de metanol (el potencial mixto que este fenómeno genera en el cátodo). La región V representa el voltaje que tendría la celda (E_{th}) si toda la entalpía pudiese ser convertida en *Energía Libre de Gibbs* (energía eléctrica teórica máxima), pero como se explicó en la Sección 3.4, parte de esa energía, el cambio de entropía, se convierte inevitablemente en energía térmica.

CUADRO 3.1: Pérdidas de voltaje según la región de la curva de polarización

Región	Pérdidas de voltaje
I	Las pérdidas son dominadas por el sobrepotencial de activación en los electrodos debido a las cinéticas lentas de las reacciones.
II	Predomina la polarización óhmica de la celda de combustible. Limitaciones en la conductividad iónica de la membrana y en la conductividad electrónica de la capa catalítica y el resto de los componentes conductores y los contactos. Factores resistivos .
III	La polarización por concentración es determinante en esta región causado por las limitaciones en el transporte de materia de los reactivos a los electrodos.
IV	Las pérdidas de voltaje en esta región representan la desviación del voltaje de la celda respecto del potencial en equilibrio termodinámico de Nernst. Éstas pueden ser pérdidas muy significativas y generalmente se deben, por ejemplo, al crossover indeseable de especies a través del electrolito, corrientes internas (por ejemplo electrones que circulan a través del electrolito), otras contaminaciones o impurezas, etc.
V	Representa la desviación del potencial del máximo voltaje térmico, el cual no puede ser alcanzado debido a que no se puede aprovechar parte del cambio de entalpía. Generación de entropía .

Los sobrepotenciales que afectan la DMFC en las regiones I - III se pueden observar en el gráfico de la Figura 3.10. En este gráfico se encuentran trazadas las curvas individuales correspondientes a la MOR y a la ORR para el ánodo y cátodo, respectivamente. A diferencia de la PEMFC, en la DMFC, el sobrepotencial de activación anódico también contribuye a las pérdidas por activación de la celda.

En la Figura 3.11 se muestran las regiones de generación eléctrica y térmica. La potencia eléctrica generada es el producto de la corriente por el voltaje de la celda, mientras que la generación térmica es la multiplicación de la corriente por la diferencia de voltaje existente entre el voltaje de la celda y el voltaje térmico.

3.9. Parámetros básicos de la DMFC

Los parámetros eléctricos básicos de un sistema de celdas de combustible son análogos a cualquier otro sistema electroquímico de conversión de energía como, por ejemplo, las baterías.

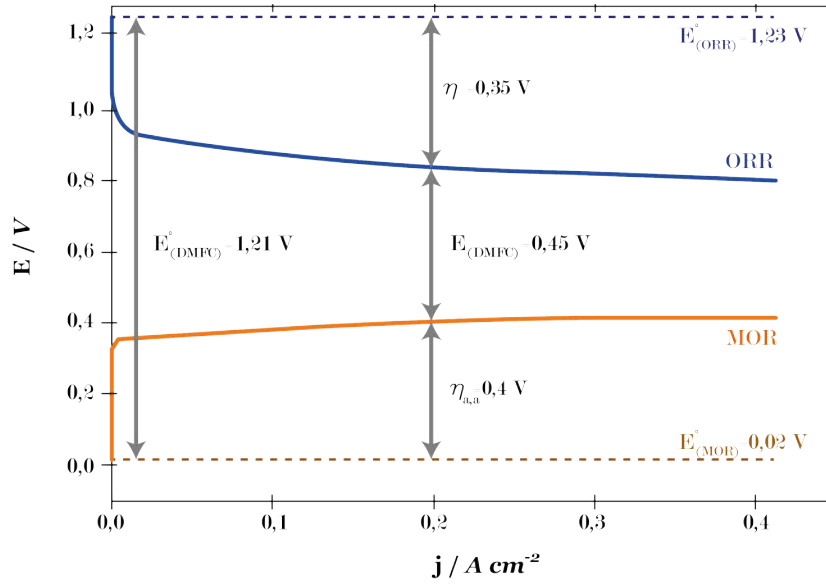


FIGURA 3.10: Pérdidas por sobrepotenciales en el ánodo y el cátodo de una DMFC. Adaptado de [76].

La DMFC es una fuente de electricidad flexible, pudiendo entregar potencia a una carga en un cierto rango de corriente denominado zona de polarización óhmica. Dentro de esta región, el voltaje de un *stack* de DMFC cae entre unos 0,2 - 0,5 V por celda en función de la corriente drenada.

El potencial reversible termodinámico, la diferencia de los potenciales termodinámicos del cátodo y del ánodo de la celda, es la denominada fuerza electromotriz (FEM).

La *FEM* de la DMFC a 25 °C es de 1,214 V ($FEM = E_C^0 - E_A^0 = 1,23 \text{ V} - 0,02 \text{ V}$) muy próximo al de la PEMFC (1,23 V). Sin embargo, el potencial a circuito abierto ($E_{i=0}$) de la DMFC suele encontrarse aproximadamente entre 0,45 - 0,70 V, valores bastante inferiores al potencial termodinámico esperado. Esto se debe principalmente al potencial mixto existente en el cátodo de la celda derivado del *crossover* de metanol y a las cinéticas lentas de la MOR y la ORR.

La energía específica (W_S) se define como la energía por unidad de masa. Siendo M el peso molecular del combustible, W_S queda entonces definido por la Ecuación 3.34:

$$W_S = -\frac{\Delta G^0}{M} \quad (3.34)$$

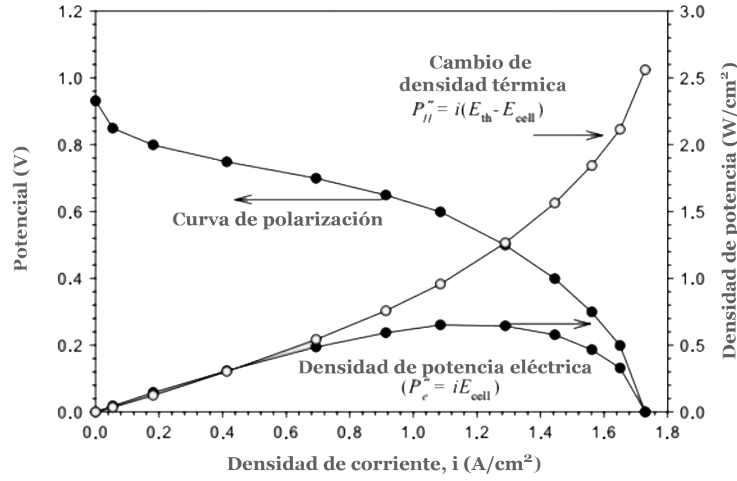


FIGURA 3.11: Curva de polarización, pérdida de calor y densidad de potencia eléctrica útil generada. Adaptado de [39].

La densidad de energía se define como la energía por unidad de volumen, según la Ecuación 3.35.

$$W_e = -\frac{\rho \Delta G^0}{M} \quad (3.35)$$

donde ρ es la densidad del alcohol.

En la Tabla 3.12 se resumen parámetros termodinámicos relevantes de la DMFC y de la PEMFC. A modo comparativo también se muestran, estos parámetros, usando otros alcoholes simples como combustible en vez de metanol.

Combustible	n	E^0 (V)	W_s (kWh.kg ⁻¹)	W_e (kWh.l ⁻¹)	C (Ah.kg ⁻¹)	η (%)
Hidrógeno	1	1.23	32.80	0.18 ^a	26,668	83
Metanol	6	1.21	6.07	4.82	5,019	97
Etanol	12	1.15	8.03	6.28	6,981	97
1-Propanol	18	1.13	9.07	7.28	8,027	97
2-Propanol	18	1.12	8.99	7.07	8,027	97
Etilenglicol	10	1.22	5.27	5.87	4,318	99
Glicerol	14	1.25	5.09	6.42	4,074	

H2 almacenado a 70 bar y 25 °C

FIGURA 3.12: Parámetros termodinámicos relevantes en celdas de combustible con diferentes combustibles. Adaptado de [104].

Se puede concluir, de la Tabla 3.12, que la W_S de la PEMFC es mayor que para DMFC debido a que el H₂ es la molécula más liviana existente (16 veces más liviana que el metanol). Pero si se toman en cuenta el almacenamiento y distribución,

considerando la densidad de energía W_e , la tendencia anterior se revierte. Debido a la disparidad de densidades de ambas moléculas, el W_e de la DMFC es casi 27 veces más alto que para la PEMFC.

A modo de ejemplo, además, W_e del metanol ($\sim 4,8 \text{ kWh l}^{-1}$) es mayor que el del H_2 almacenado como líquido o en sistemas de hidruro metálico ($\sim 2 \text{ kWh l}^{-1}$) e incluso mucho mayor que las baterías Li-ion actuales ($\sim 0,3 \text{ kWh l}^{-1}$). En la Figura 3.13 se presenta un *Diagrama de Ragone* para varios sistemas de conversión de energía y combustibles donde se relaciona la densidad de energía volumétrica en función de la gravimétrica, expresadas en Wh kg^{-1} y Wh L^{-1} , respectivamente.

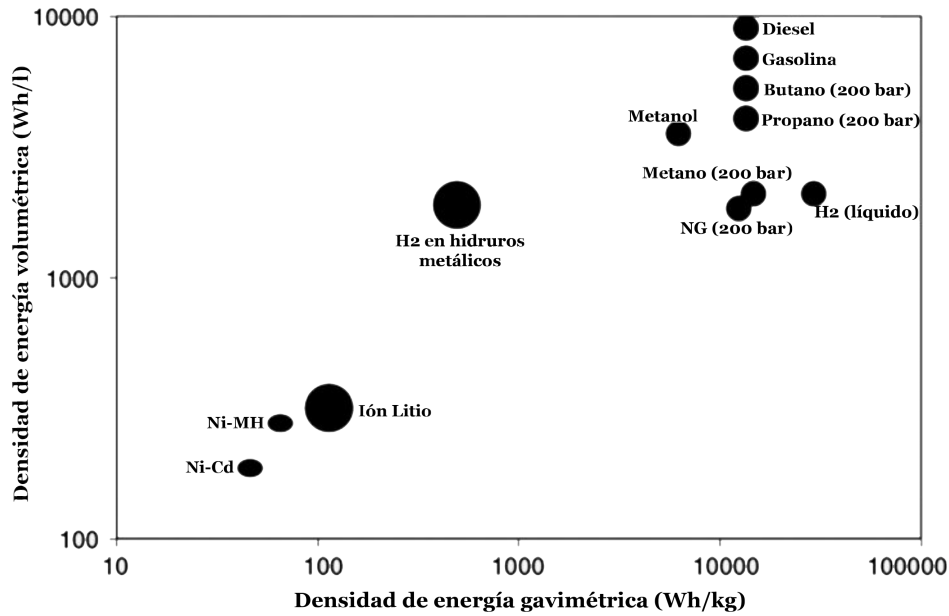


FIGURA 3.13: Representación de Ragone para diferentes sistemas. Relación entre la densidad de energía volumétrica y la densidad de energía másica para varios dispositivos o combustibles. Adaptado de [53].

3.10. Eficiencia teórica de la DMFC

La eficiencia de cualquier dispositivo de conversión de energía está definida por la relación entre la energía de salida y la energía de entrada (Figura 3.14a). En el caso de la DMFC, la energía útil de salida es la energía eléctrica producida, y la entrada de energía es la entalpía del metanol (calor superior del metanol) (Figura 3.14b).

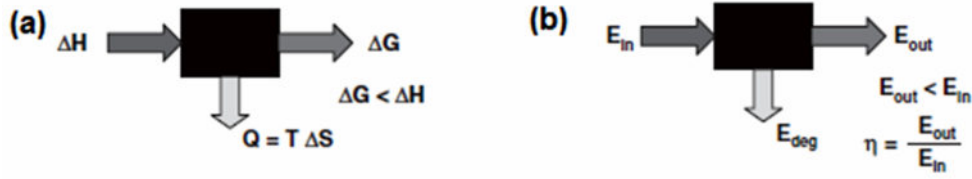


FIGURA 3.14: Eficiencia de un proceso de conversión de energía y el caso particular de la celda de combustible. (a) Entradas y salidas de energía en una celda de combustible, (b) Eficiencia de cualquier proceso de conversión de energía.

La eficiencia de conversión de energía teórica, η_{th} , es la relación entre el trabajo eléctrico reversible (máximo), que se puede obtener de la oxidación electroquímica del combustible, suponiendo que toda la *Energía Libre de Gibbs* se puede convertir en energía eléctrica, y el calor liberado de la combustión directa con oxígeno (cambio de entalpía). La eficiencia teórica de la DMFC viene dada por la Ecuación 3.36:

$$\eta_{thDMFC} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} \quad (3.36)$$

Reemplazando en la Ecuación 3.36 con los valores de ΔG^0 y ΔH^0 correspondientes a la DMFC, se obtiene la *Eficiencia Teórica de la Celda de Combustible de Metanol Directo*.

$$\eta_{thDMFC} = \frac{726 \text{ kJ mol}^{-1}}{702 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$$\eta_{thDMFC} = 97 \%$$

3.11. Eficiencia global de la DMFC

La *eficiencia global de conversión* de un sistema de celda de combustible, η_{total} , contempla una serie de factores que afectan el rendimiento del sistema e impiden que la conversión de energía química en energía eléctrica útil sea total. La eficiencia global tiene en cuenta ciertas eficiencias específicas, de las cuales, las más relevantes se describen a continuación:

1. EFICIENCIA DE CONVERSIÓN TERMODINÁMICA, η_{th} : es la eficiencia teórica máxima que un sistema de celdas de combustible podría alcanzar. Como se explicó anteriormente (ver Sección 3.10) la η_{th} de una DMFC es del 97 %.
2. EFICIENCIA DE VOLTAJE, η_V : debido a que el voltaje real de la celda es menor al OCV, y a su vez mucho menor que la FEM (ε , ΔE^0), la eficiencia global de voltaje queda definido por la Ecuación 3.37.

$$\eta_V = \frac{U_d}{E} \quad (3.37)$$

3. EFICIENCIA DE LA UTILIZACIÓN DE REACTIVOS, η_{Coul} : también denominada *eficiencia culombimétrica* o *eficiencia faradaica* tiene en cuenta que no todo el reactivo que ingresa a la celda es consumido para generar energía eléctrica útil. Existen diferentes factores por los cuales se inutiliza parte del combustible, por ejemplo, pérdidas por fugas en la celda, *crossover* a través de la membrana, oxidación incompleta, entre otras.
4. EFICIENCIA DE DISEÑO, $\eta_{diseño}$: el diseño del sistema de celdas de combustible también pueda afectar a la eficiencia global debido a muchos factores, por ejemplo, un diseño deficiente puede ocasionar corrientes internas debido al contacto de partes que deberían estar aisladas entre sí. Los sistemas auxiliares consumen parte de la corriente generada en la celda, por lo tanto, este consumo debe estar optimizado. Además, parte de la eficiencia del combustible podría mejorarse con el diseño de la celda, entre otros.

La EFICIENCIA GLOBAL DE CONVERSIÓN del sistema de celda de combustible, Ecuación 3.38, es el producto de todas las eficiencias antes mencionadas. Por lo tanto:

$$\eta_{total} = \eta_{th} \cdot \eta_V \cdot \eta_{Coul} \cdot \eta_{diseño} \quad (3.38)$$

3.12. *Crossover* de metanol

Uno de los inconvenientes más importantes de las DMFC es el denominado *crossover* de metanol, el pasaje indeseado de metanol del ánodo al cátodo de la celda

por difusión, dragado electroosmótico y permeación hidráulica.

La membrana intercambiadora de protones tiene la función de conectar iónicamente los electrodos, pero además debe impedir el pasaje de electrones y el mezclado del metanol y el oxígeno. El Nafion® (ionómero de uso generalizado en las celdas de combustible de tecnología PEM) u otras membranas poliméricas PFSA causan uno de los mayores inconvenientes de la DMFC denominado *crossover* de metanol [105]. Parte del metanol que ingresa al ánodo atraviesa el electrolito polimérico hacia el cátodo por difusión, electroósmosis y permeación hidráulica. Por lo tanto, el *crossover* aumenta cuando se utilizan concentraciones de metanol más altas, cuando la diferencia de potencial entre los electrodos es mayor y cuando la diferencia de presión entre los compartimentos de los electrodos es más alta. Esta fuga parásita del combustible a través de la membrana sin generar trabajo eléctrico útil representa una ineficiencia. El *crossover* de metanol no implica únicamente una disminución en la utilización del combustible, sino que además disminuye el contenido de agua en el ánodo (necesario para que la MOR ocurra) y puede generar la inundación del cátodo (lo que impide la llegada de O₂ al catalizador). Adicionalmente el metanol compite con el oxígeno por los sitios activos del catalizador catódico, se genera un potencial mixto por la ocurrencia en simultáneo de la MOR y la ORR, consume O₂ y, además, los intermediarios de la MOR pueden envenenar el catalizador catódico. Por ello, este fenómeno reduce drásticamente la performance de la celda. El OCV de la DMFC está por debajo de 0,8 V.

El metanol que alcanza, indeseablemente, el cátodo es oxidado a CO₂ (Ecuación 3.1) consumiendo O₂, disminuyendo y diluyendo el flujo catódico y generando un potencial mixto debido a la corriente parásita (I_p). Esta I_p es generada por la electrooxidación de metanol en la superficie del cátodo y puede ser calculada mediante la Ecuación 3.39.

$$I_p = 6Fn_{CH_3OH,c} \quad (3.39)$$

donde $n_{CH_3OH,c}$ flujo de metanol hacia el cátodo.

El flujo de metanol que pasa del ánodo al cátodo por los diferentes mecanismos de transporte de materia puede modelarse mediante la Ecuación 3.40 [39].

$$n_{CH_3OH,c} = -DA \frac{\Delta C_{c-a}}{\Delta x} + \frac{iA}{F} (\lambda_{drag}) - \frac{kk_r}{\mu} A \frac{\Delta P_{c-a}}{l} \quad (3.40)$$

donde el primer término representa el flujo por difusión, el segundo por dragado electroosmótico y el último como consecuencia de la permeabilidad hidráulica.

El término de permeación hidráulica suele despreciarse ya que el flujo debido a este fenómeno suele retornar al ánodo por capilaridad.

El *crossover* de metanol generado por difusión suele ser el flujo predominante en condiciones normales, sobre todo a medida que aumenta la temperatura. El metanol que alcanza el cátodo es oxidado completamente a CO_2 casi en su totalidad debido a los altos potenciales existentes en el cátodo, provocando que el gradiente de concentración del metanol a través de la membrana sea siempre máximo. Se ha encontrado empíricamente una expresión (Ecuación 3.41) para estimar la difusión del metanol a través de la membrana polimérica [106].

$$D_{CH_3OH} = 10 \left(-5,4163 - \frac{999,778}{T} \right) [m^2 s^{-1}] \quad (3.41)$$

El coeficiente de dragado electroosmótico de metanol, λ_{drag} , suele ser estimado como $0,16 CH_3OH/H^+$ [107], o $0,25 x$, donde x es la fracción molar de metanol en la solución [108]. Debido al carácter no polar del metanol, su λ_{drag} es relativamente bajo comparado con el del agua, el cual se estima en $3 H_2O/H^+$ [109, 110].

3.13. Estrategias para mitigar los efectos del *crossover*

Desde hace ya varios años se realizan grandes esfuerzos para eliminar, disminuir o mitigar el *crossover* de metanol o sus efectos [105]. Se han propuesto diversas estrategias para evitar que el metanol interfiera en el compartimento catódico, desde el cambio o modificación de la membrana intercambiadora de protones, mejoras en el diseño de la celda, desarrollo de electrocatalizadores catódicos tolerantes al metanol, entre otras. Es importante señalar que, en general, los grandes avances que se han llevado a cabo con estas estrategias han tenido un efecto negativo en la función principal

que cumplen estos elementos en la celda. Por ejemplo, se han probado membranas diferentes al Nafion[®] que disminuyen el *crossover* de metanol pero que presentan baja performance como electrolito polimérico, o se han empleado membranas de Nafion[®] de mayor espesor, pero disminuyendo su conductividad iónica. Muchos de los catalizadores tolerantes al metanol suelen tener baja actividad electrocatalítica para la ORR o suelen degradarse en cortos periodos de operación [111, 102, 112].

Los principales enfoques en los que se trabaja para resolver este importante inconveniente de la DMFC pueden resumirse en:

1. SOLUCIONES DE METANOL DE BAJA CONCENTRACIÓN: el uso de soluciones acuosas de metanol de baja concentración reduce el *crossover* de metanol por difusión, al reducir su fuerza impulsora (gradiente de concentración) [113, 114, 115]. Si bien la disminución del *crossover* es importante, la densidad de energía del combustible también se reduce y, por lo tanto, se requieren reservorios de combustible de mayor volumen y bombas de flujo de mayor caudal. El sistema de celda de combustible se vuelve más pesado y voluminoso. Esto es una gran desventaja para la DMFC pasivas las cuales requieren ser livianas y pequeñas, pero además la disminución de la concentración de metanol afecta la adecuada alimentación de ese tipo de celdas.
2. DESARROLLO Y/O MODIFICACIÓN DE NUEVAS MEMBRANAS: una estrategia muy estudiada para la reducción del *crossover* de metanol es la modificación y agregado de aditivos a la membrana de Nafion[®] para disminuir la permeación o bloquear el pasaje de metanol [116, 117, 117] y el desarrollo de nuevas membranas que sean más apropiadas para la DMFC o donde el mecanismo de intercambio iónico sea en estado anhidro para disminuir así el ingreso de metanol a la estructura de la membrana y el posterior pasaje a través de ésta [118, 119, 120, 121, 122, 123, 124, 125]. Ver Sección 7.
3. INCREMENTO DEL ESPESOR DE LA MEMBRANA IONOMÉRICA: el aumento en el espesor del electrolito polimérico reduce el *crossover* de agua y por ende también el de metanol, ya que, por la alta solubilidad del metanol en agua, cuando existe un dragado importante de agua a través de la membrana, este arrastra consigo metanol (Figura 3.15a). Como desventaja, un aumento en el espesor de la membrana trae como consecuencia un incremento en la resistencia

iónica y por ende la performance de la celda se ve afectada notablemente [126].

4. CAPAS BARRERA: otra estrategia que en la actualidad se está desarrollando con gran intensidad es el agregado de diversas capas barrera de materiales porosos que disminuyan la difusión del metanol (Figura 3.15b). Por ser una barrera previa a la membrana, permite disminuir la difusión por medio de capas que controlen la transferencia de masa, sin aumentar la resistencia iónica de la membrana [127, 128, 129, 130, 131, 132].
5. INCREMENTO EN LA HIDROFOBICIDAD DEL CÁTODO: se ha demostrado que el desarrollo de capa difusora de gases con mayor grado de hidrofobicidad en el cátodo favorece el flujo de retorno de agua y metanol hacia el ánodo [80, 133]. La diferencia de hidrofobicidad entre cátodo y ánodo permite establecer el control de presión capilar generando un gradiente de presión hidráulica que permite el uso de mayores concentraciones de metanol (Figura 3.15c). El incremento de hidrofobicidad de las GDL suele llevarse a cabo incrementando el contenido de PTFE. Este contenido debe ser precisamente controlado ya que un aumento de PTFE podría conllevar una disminución en la conductividad electrónica del electrodo.
6. METANOL VAPORIZADO: se ha demostrado que la utilización de metanol en estado de vapor favorece la performance de la celda y reduce el *crossover* de metanol [134]. Este sistema de alimentación alternativo trabaja con metanol concentrado o de muy alta concentración. Sin embargo, para que la MOR ocurra debe haber agua en el ánodo. Se requiere entonces un diseño preciso para lograr que parte del agua generada en el cátodo se dirija hacia el ánodo. Además, el metanol vaporizado contiene más calor, lo que favorece la cinética del electrodo. La fase vapor del combustible posee una difusividad másica varios órdenes de magnitud mayor que su fase líquida, lo que favorece además un rápido arranque de la celda. Por otro lado, la vaporización del metanol requiere una fuente de calor y mayor cantidad de componentes auxiliares. Esto incrementa la complejidad del sistema, el volumen, el costo, el ruido y la demanda de corriente parásita. Además, el uso de combustible vaporizado involucra flujos de multifase más complejos [135].
7. DESARROLLO DE CATALIZADORES CATÓDICO TOLERANTES A LA PRESENCIA

DE METANOL: para mitigar los efectos del *crossover* de metanol en el cátodo, se han desarrollado electrocatalizadores para la ORR utilizados como material de electrodo para el cátodo con alta selectividad, que no oxiden metanol, o que frente a la presencia de metanol no se afecte notablemente la performance de la ORR. Se han desarrollado diversos catalizadores en base Pt (bi y trimetalicos) [136, 137, 137, 138] y catalizadores multicomponente sin Pt en su composición [139]. En este último caso, suelen presentar buena tolerancia a la presencia de metanol, pero su actividad electrocatalítica para la ORR y la durabilidad en medio ácido suelen ser bajas. Ver Sección 6.3.

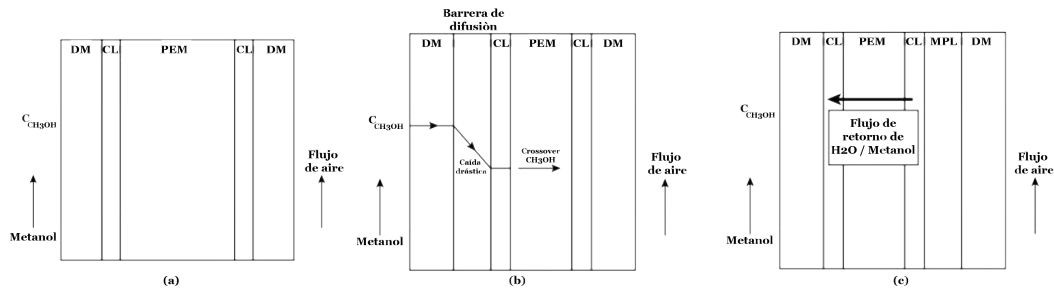


FIGURA 3.15: Esquema de diferentes estrategias para el manejo del agua y metanol en DMFC. (a) barrera de difusión, (b) espesor de membrana y (c) flujo de retorno. Adaptado de [39].

En la práctica suelen combinarse varias de las estrategias antes mencionadas para obtener una reducción del *crossover* de metanol aceptable. Por ejemplo, suele utilizarse Nafion[®] como membrana polimérica, pero de un espesor mayor que el empleado en las PEMFC, junto a un manejo del control de la hidrofobicidad relativa entre los electrodos, etc.

Por medio de la implementación de capas barreras (*estrategia 4*) se han obtenido mejores rendimientos de la DMFC, por ejemplo, con el agregado de placas porosas de carbón [132], placas porosas de PTFE [128], tejidos de fibra de carbón [131], fibras metálicas [127], hidrogeles [130], entre otras.

En las Figuras 3.17 y 3.16 [80] se puede observar el beneficio de aplicar la *estrategia 5*. La Figura 3.16 es la foto del colector de corriente catódico de una DMFC pasiva. En el caso 3.16a la GDL del cátodo posee un 30 % de PTFE y la 3.16b un 50 %, el ánodo es el mismo en ambos casos y las condiciones de operación son las mismas. Las fotografías fueron tomadas luego de haber funcionado por 2 h, drenando

una corriente de 100 mA cm^{-2} . Se puede apreciar claramente la mayor liberación relativa de agua por el colector de corriente hacia el exterior de la fotografía 3.16a respecto de la 3.16b. La Figura 3.17 muestra de forma comparativa el comportamiento de ambos MEAs. Se puede observar un aumento en la performance del MEA 3.16b respecto de la 3.16a debido al mayor contenido de PTFE en el cátodo generando un mayor retorno de agua y metanol hacia el ánodo que el MEA 3.16a.

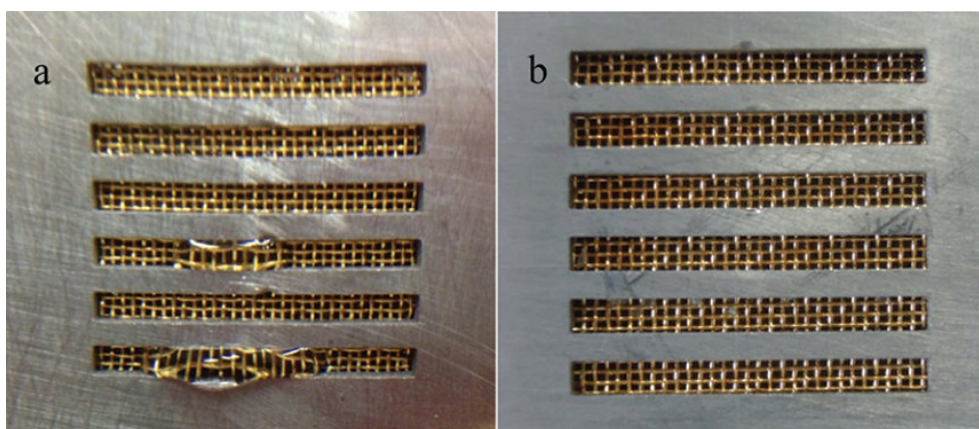


FIGURA 3.16: Fotografía del cátodo de una celda pasiva tras haber funcionado de forma continua por 2 h a 100 mA cm^{-2} . (a) cátodo hidrofóbico (b) cátodo convencional. Adaptado de [80]

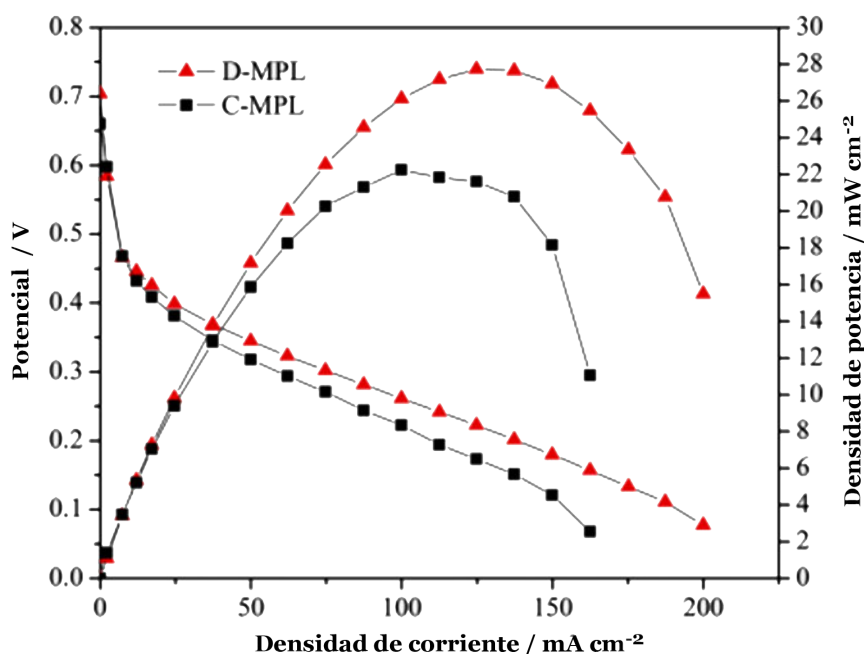


FIGURA 3.17: Curvas de polarización y potencia correspondiente a las fotografías de la Figura 3.16(a) Marcador rojo y 3.16(b) marcador negro. Adaptado de [80]

En cuanto a la membrana intercambiadora de protones, la velocidad de *crossover* de metanol disminuye al aumentar el espesor de la membrana debido a que ésta otorga un efecto barrera superior. Además, para un dado espesor de membrana, la velocidad de *crossover* de metanol disminuye al aumentar el *peso equivalente*⁶ (EW) de la membrana de Nafion[®]. El EW es una propiedad física para correlacionar datos de propiedades de membrana como, por ejemplo, conductividad iónica, retención de agua, *grado de expansión*⁷, etc. [143]. La expansión o “hinchamiento” de la membrana es un factor relevante debido a que, en la DMFC, siempre se encuentra hidratada y por ende en su “estado hinchado” (Figura 3.18). Sin embargo, una membrana de mayor espesor o mayor EW puede dar lugar a una mayor resistencia provocando potencias de salida bajas. Por lo tanto, una membrana óptima debe considerar la combinación de los dos efectos, baja velocidad de *crossover* de metanol y baja resistencia iónica.

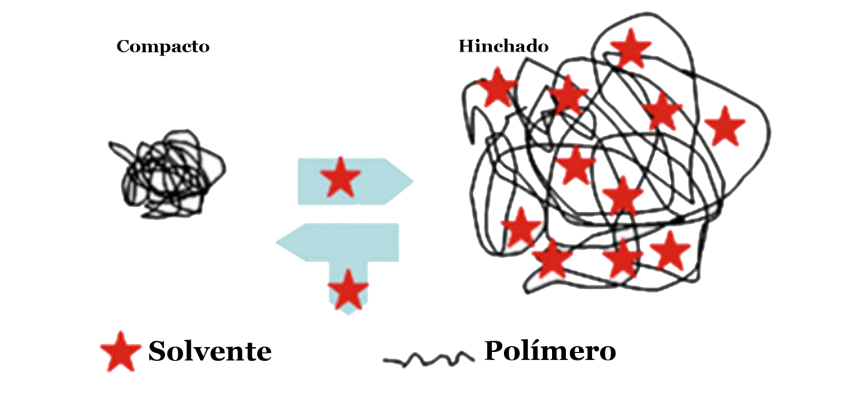


FIGURA 3.18: Representación del hinchamiento de un polímero en contacto con un solvente. Adaptado de [141]

En los últimos años ha surgido una nueva familia de materiales, que sería potencialmente atractiva como electrolito polimérico sólido ácido alternativo, basados en grupos oxianiones tetraédricos tales como CsHSO_4 (sulfato ácido de cesio) y CsH_2PO_4 (fosfato ácido de cesio) [144, 145, 146]. Estos se caracterizan por transportar los protones en condiciones anhidras con conductividades del orden de 10^{-3} a $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ a temperaturas intermedias ($\sim 250^\circ \text{C}$) [147, 148]. El transporte de protón en estos electrolitos sólidos ácidos sigue el *Mecanismo de Grotthuss* (ver Sección 7.2.3) al igual que las membranas de Nafion[®], pero debido a que en estas nuevas membranas no requieren de agua para transportar los protones (a diferencia del Nafion[®]), el problema

⁶EW es definido como el peso de Nafion[®] por mol de grupos sulfónicos ácidos [140].

⁷La difusión lenta de solventes en las cadenas de polímeros provoca un fenómeno de expansión y conduce a una membrana polimérica hinchada (Figura 3.18) [141]. Se promueve una expansión de la red de polímeros porque las interacciones polímero-polímero están por encima de las fuerzas polímero-disolvente y se evita una disolución completa de la membrana. [142].

del *crossover* de metanol podría, en principio, ser resuelto por completo. Debido a que la conductividad iónica no depende del contenido de humedad de la membrana, otra ventaja sería la simplificación sustancial del manejo del agua. Además, la posibilidad de poder operar a temperaturas intermedias, aumenta la cinética y el *onset* de las reacciones electródicas de la DMFC generando un OCV más alto. También se podría reducir la carga de Pt en los electrodos o más aún prescindir de metales preciosos para los electrocatalizadores, a la vez que disminuiría el envenenamiento por intermediarios de reacción como el CO, ya que el metanol se electrooxidaría más fácilmente a CO₂ liberando los sitios de reacción rápidamente. Los beneficios en el uso de estos electrolitos sólidos ácidos los hacen una alternativa muy atractiva a los ionómeros convencionales usados hoy en día en las celdas de combustible de tecnología PEM. Pero estos electrolitos sólidos presentan un grave inconveniente que es su alta solubilidad en agua lo que requeriría un diseño preciso de la celda para impedir que el agua líquida generada en el cátodo disuelva la membrana.

Se han probado otras membrana poliméricas no fluoradas que podrían ser buenas alternativas al Nafion[®] (*estrategia 2*), como por ejemplo polibenzimidazol (PBI) [47, 149], poliéter éter cetona (PEEK) [150, 151, 152], polivinil alcohol (PVA) [153], polisulfona (PSF) [154], AMPS (asymmetric based acrylic) [155, 156], entre otras. Se han reportado buenos resultados con membranas ácidas anhidras con conductividad protónica [157]. Además, la modificación y desarrollo de nuevas membranas compuestas incluye la deposición de películas, por ejemplo, de PTFE [116] o de SiO₂ [158] sobre la membrana de Nafion[®], o la incorporación de ciertos aditivos (inorgánicos u orgánicos) dentro de la membrana obteniendo de este modo una membrana compuesta, por ejemplo, con Zr(HPO₄)₂ [121], óxido de grafeno sulfonado [123] membranas híbridas Nafion[®]-PBI-Zr(HPO₄)₂ [122]. Se ha demostrado que este enfoque del problema puede reducir de forma eficiente el *crossover* de metanol. Sin embargo, la adición de estos compuestos podría traer algunos efectos negativos como el aumento de la resistencia iónica, la descomposición luego de largos periodos de operación, etc. El *crossover* de metanol a través de la membrana ácida perfluorosulfonada, como el Nafion[®], es aún inevitable debido a que este tipo de membranas necesita agua para tener alta conductividad iónica. A pesar de los avances en esta área de investigación, la serie de membranas Nafion[®] son las que en la práctica siguen siendo ampliamente utilizadas [159, 160].

3.14. Modos de operación de la DMFC

Existen dos tipos de configuraciones de las celdas de combustible de metanol directo, denominadas celdas activas (Figura 3.20) y pasivas (Figura 3.19). La diferencia entre ellas radica en que las primeras requieren una serie de sistemas auxiliares para su adecuado funcionamiento, mientras que esto no se necesita en las celdas pasivas.

En el caso de las DMFC activas los reactivos son suministrados por convección forzada utilizando máquinas de transporte de fluidos. El ánodo es alimentado con metanol por medio de una bomba y el oxígeno es empujado al cátodo por medio de un compresor o soplador. Por el contrario, las DMFC pasivas no disponen de ningún dispositivo auxiliar para abastecerse de reactivos, simplemente el metanol se encuentra en un reservorio en contacto con el ánodo e ingresa por difusión (o por gradiente de presión, convección natural, o por capilaridad) y el cátodo toma por convección el oxígeno directamente del aire circundante a presión atmosférica [161]. Los sistemas activos son más confiables, poseen mayor eficiencia, generan mayores densidades de corriente debido a que permiten controlar los diferentes parámetros de operación como el caudal, la presión, temperatura y concentración de los reactivos. Mientras que las DMFC pasivas son más compactas, generan menores densidades de potencia, son sistemas muy sencillos, poseen un diseño más complejo no utilizan parte de la energía generada para alimentar sistemas auxiliares. Los sistemas pasivos requieren soluciones acuosas de metanol mucho más concentradas que los activos, ya que el mecanismo de transporte hacia los sitios activos del catalizador anódico es por difusión. Por otro lado, el aumento de la concentración de metanol induce un aumento en el *crossover* de metanol.

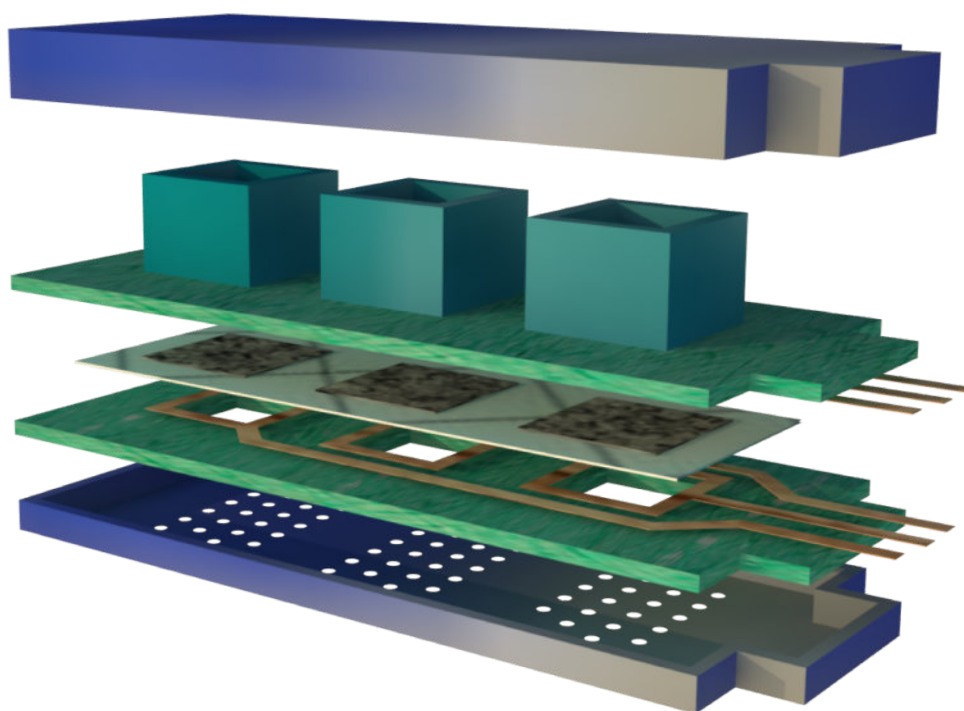


FIGURA 3.19: Esquema tridimensional de una Celda de Combustible de Metanol Directo Pasiva.

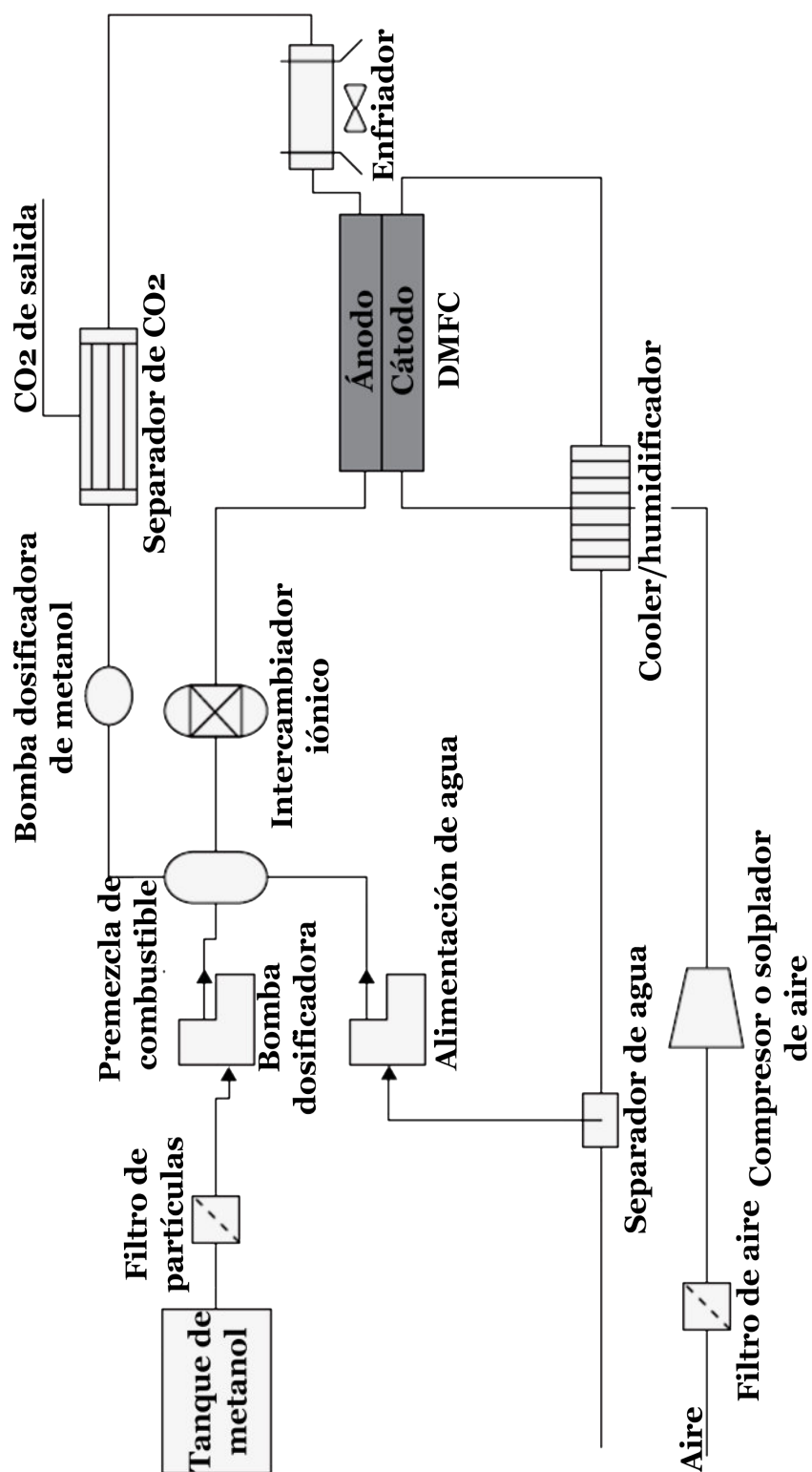


FIGURA 3.20: Esquema simplificado de un sistema de Celda de Combustible de Metanol Directo Activa.

Capítulo 4

Electroquímica

4.1. Introducción

La conversión de energía para producir electricidad partiendo de la energía almacenada en un compuesto químico (combustible) puede llevarse a cabo mediante su oxidación, ya sea por el mecanismo puramente químico (combustión), o bien electroquímico (electrooxidación). En el primer caso, por medio de la combustión con un oxidante, la energía química se convierte en energía térmica que luego puede ser usada, por ejemplo, para producir vapor que mueva una turbina (conversión a energía mecánica) que esté acoplada a un generador eléctrico, para que finalmente la energía mecánica se convierta en energía eléctrica. Este proceso de generación de electricidad conlleva numerosas etapas de conversión de energía lo que lo hace un proceso altamente ineficiente. En el segundo caso, el combustible es oxidado electroquímicamente, convirtiendo directamente y en una única etapa la energía química del combustible en energía eléctrica.

Cuando ocurre una reacción electroquímica, la reacción global y la diferencia de energía entre los estados iniciales y finales son idénticos a la reacción química análoga. Sin embargo, en una reacción electroquímica se produce un flujo de electrones (corriente eléctrica) a través de un circuito eléctrico externo para completar la reacción.

Las reacciones electroquímicas se dan sobre la superficie de un electrodo conductor eléctrico en contacto con un electrolito conductor de iones (Figura 4.1). En muchos casos, los electrodos suelen estar conformados por material electrocatalítico

capaz de incrementar la velocidad de la reacción sin ser consumido en el proceso. Las reacciones electródicas, en general, de las celdas de combustible son procesos de electrocatálisis heterogénea donde la superficie del electrodo es, comúnmente, de platino (o en base a platino) y los reactivos son gases, como H_2 y O_2 , o líquidos como CH_3OH o etanol.

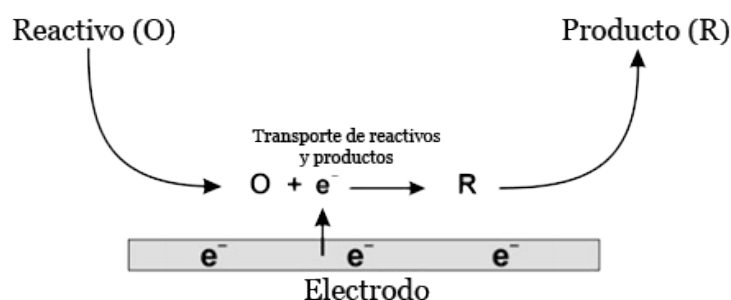


FIGURA 4.1: Representación esquemática de una reacción de electrodo genérica simple

4.2. Electrocatalizadores para celdas de combustible

Los electrocatalizadores empleados en las celdas de combustible deben presentar ciertas características como, por ejemplo, alta actividad intrínseca para la reacción electródica en cuestión (ORR o MOR en la DMFC), poseer buena selectividad, durabilidad, conductividad eléctrica, ser lo más económicos posible, ser reproducible, etc.

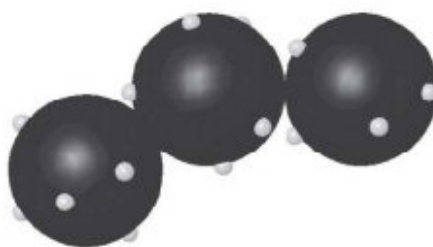


FIGURA 4.2: Esquema de nanopartículas de catalizador metálico soportado sobre carbón. Adaptado de [1]

Como se ha descrito previamente, debido a que la electrocatálisis es un proceso que ocurre sobre la superficie de la capa catalítica, ésta debe poseer la mayor área superficial electroquímicamente activa posible. En la actualidad, se emplean

electrocatalizadores nanoestructurados dispersados sobre un soporte de un material conductor poroso (generalmente carbonoso) con alta área superficial (Figura 4.2). Cuanto más finamente se encuentre dividido el material activo, mayor será su área superficial (Figura 4.3a). Al disminuir el tamaño de las partículas electrocatalíticas aumenta la relación área/volumen de éstas, por lo tanto, más sitios activos quedan expuestos sobre la superficie aumentando la utilización del catalizador (Figura 4.3b). Esta estrategia, además, permite disminuir los costos de los electrodos ya que se requieren menores cargas de material activo, generalmente de alto costo por tratarse de metales preciosos.

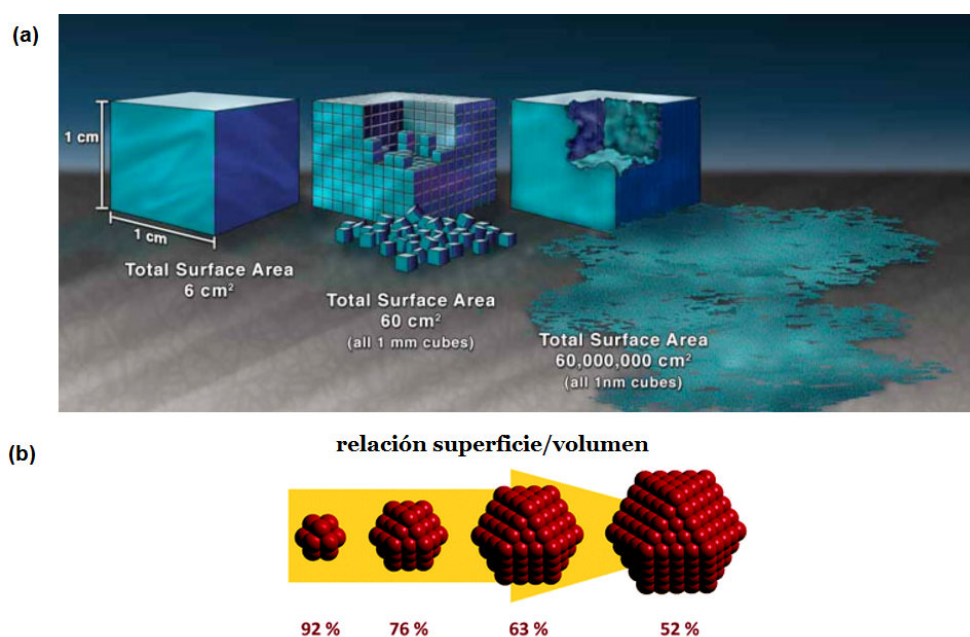


FIGURA 4.3: Relación superficie-volumen de una partícula. En (a) se representa el incremento del área superficial específica al dividir una partícula y (b) representa la disminución de los átomos expuestos en una partícula al aumentar el tamaño de ésta.

4.3. Interfase electrodo/electrolito

La función esencial de un electrocatalizador es brindar un entorno propicio para que las reacciones electroquímicas se lleven a cabo con la mayor eficiencia posible. Para que esto ocurra, se llevan a cabo varios procesos de transporte de materia, reacciones interfaciales en los sitios electroquímicamente activos, transporte de carga iónico a través del electrolito y la conducción de electrones. El electrodo de trabajo es

sumergido en un electrolito que solamente contiene la especie electroactiva bajo estudio y un electrolito soporte para brindar una alta conductividad iónica y minimizar la caída óhmica IR . La generación de una corriente en los electrodos debido a un proceso electroquímico depende del transporte de materia, el cual suele ocurrir en serie con otros procesos, tal como reacciones químicas, adsorción/desorción y reacciones de transferencia electrónica (Figura 4.4). Estos procesos ocurren en las inmediaciones de la interfase electrodo/electrolito en lo que se denomina la doble capa eléctrica, la cual se extiende por aproximadamente 1 nm de distancia de la superficie del electrodo (Figura 4.5).

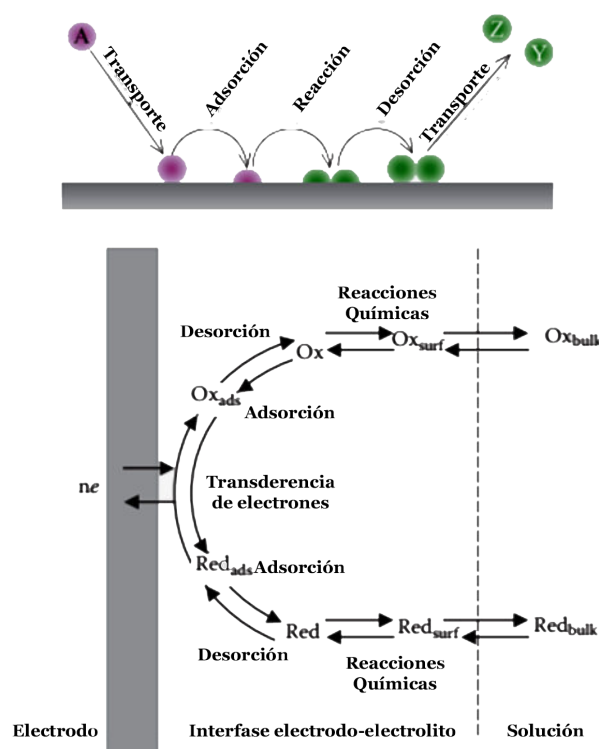


FIGURA 4.4: Procesos en la interfase electrodo-electrolito. Adaptado de [162, 163].

Cuando un electrodo es sumergido en un electrolito se establece un potencial en la interfase electrodo-electrolito, donde la carga electrónica en el electrodo atrae iones con carga opuesta y orienta los dipolos solvatados. Quedan establecido de este modo, dos capas de cargas, una en el electrodo y otra en el electrolito, que comúnmente es denominada *doble capa eléctrica*. Esta distribución de cargas se da por varios motivos, por ejemplo, debido a la separación de cargas durante el proceso de transferencia de electrones, a los grupos ionizables y a la orientación de los dipolos

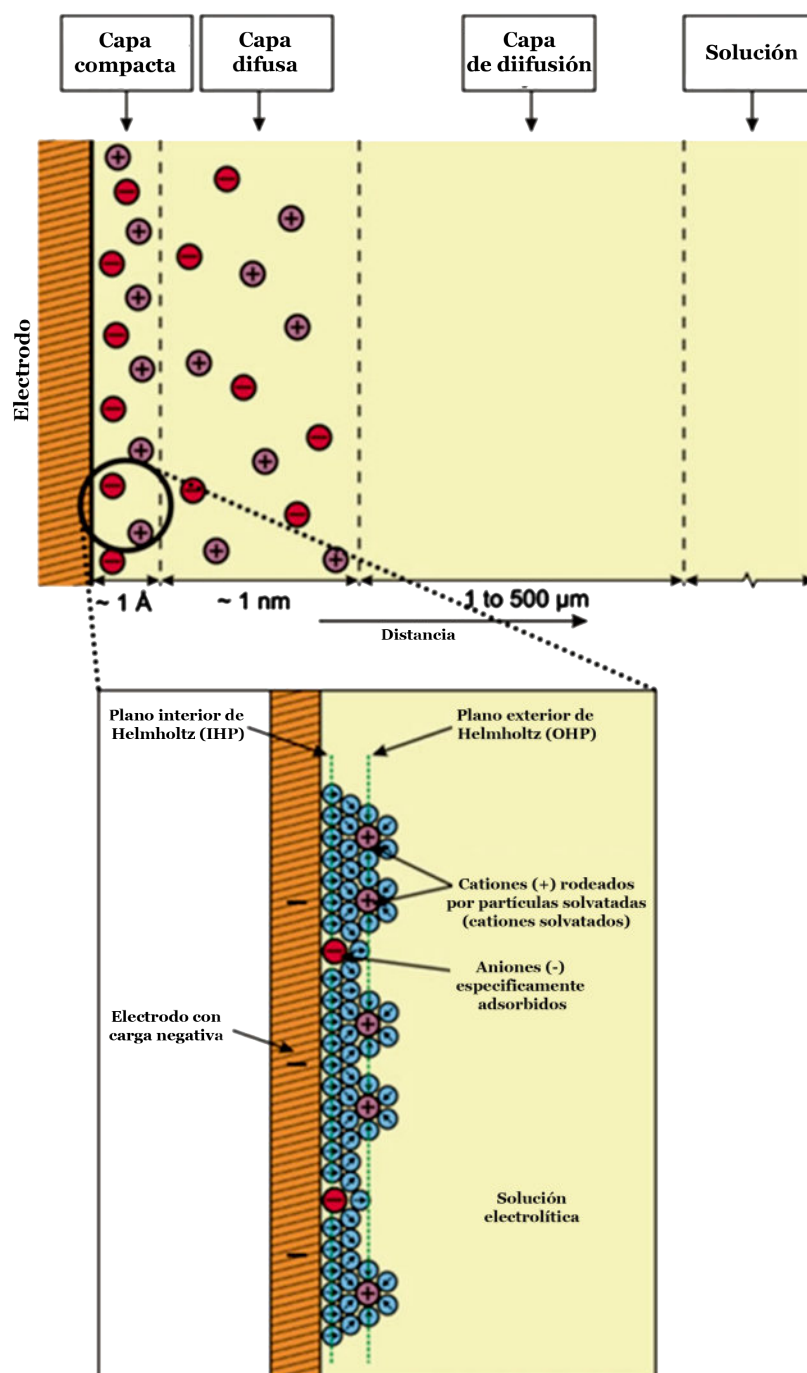


FIGURA 4.5: Representación de la composición de la interfase electrodo-electrolito. Adaptado de [164].

permanentes o inducidos.

La doble capa tiene características muy complejas desde los puntos de vista eléctrico, de composición y estructural. Las características eléctricas y composicionales son debidas al exceso de densidades de carga en cada fase y las características estructural a la distribución de los constituyentes en la interfase (iones, electrones, dipolos, moléculas neutras, etc.). Desde 1850 se han propuesto numerosos modelos que intentan explicar las características de la doble capa eléctrica. El primer modelo, y más sencillo, fue el postulado por Helmholtz quien consideró que la doble capa se comportaba como un capacitor eléctrico, donde el potencial entre dos placas cargadas separadas por una cierta distancia cae en forma lineal. No considera reacciones de transferencia de carga sobre el electrodo, y la solución solo contiene electrolito. Debido a que la carga en la interfase debe mantenerse neutra, la carga del electrodo es balanceada por la redistribución de iones en las cercanías. La distancia de separación está limitada por el radio de los iones y una esfera de solvatación simple alrededor de cada ion, obteniéndose de este modo dos capas de carga. La localización de los centros eléctricos de estos iones solvatados es denominado el plano externo de Helmholtz (OHP, *Outer Helmholtz Plane*). El *modelo de Helmholtz* no toma en cuenta muchos factores como la difusión y el mezclado en la solución, la posibilidad de adsorción superficial y la interacción entre los dipolos del solvente y el electrodo.

En 1910 se postuló el *modelo de Gouy-Chapman*, en el cual ya no se considera una doble capa tan compacta. Se considera que los iones pueden moverse a través de la solución por fuerzas térmicas y, por lo tanto, las interacciones electrostáticas compiten con el movimiento Browniano. Los iones solvatados interactúan con fuerzas electrostáticas de largo alcance, distribuyéndose en una región tridimensional denominada capa difusa que se extiende hacia el seno de la solución. La doble capa se establece bajo un compromiso entre fuerzas electrostáticas que tienden a mantener el orden y fuerzas térmicas que tienen a desordenarla.

Luego, se combinaron los modelos de *Helmholtz* y *Gouy-Chapman* en el denominado *Modelo de Stern* que considera a la doble capa como una región compacta sobre la superficie del electrodo (capa rígida) similar a la OHP y una capa difusa.

En 1951 se propuso un modelo de triple capa también conocido como *modelo de Grahame*, quien consideró que los iones podrían estar deshidratados en la dirección del

electrodo y adsorbidos específicamente sobre el electrodo. De este modo, se supuso una capa interna entre la superficie del electrodo y la capa de Helmholtz. La localización de los centros eléctricos de los iones deshidratados fuertemente unidos al electrodo fue denominado plano interno de Helmholtz (IHP *Inner Helmholtz Plane*) (Figura 4.6).

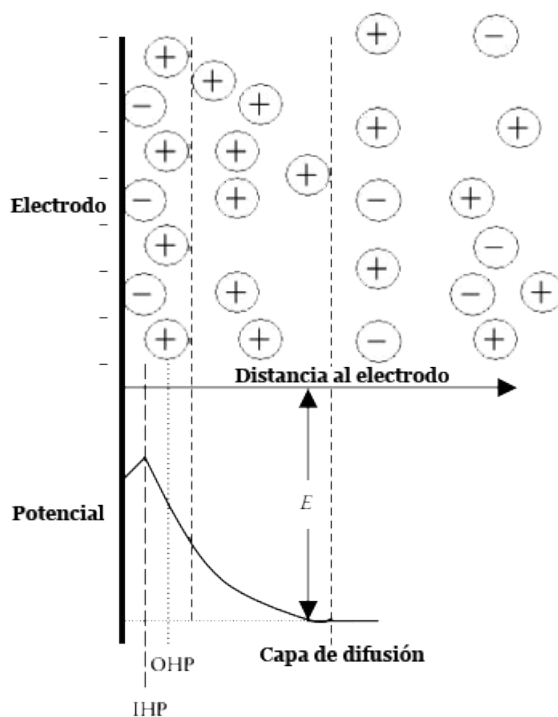


FIGURA 4.6: Modelo de la triple capa de la interfase electroquímica y la distribución de potencial. Adaptado de [162]

4.4. Celda Electroquímica

La electroquímica se aboca al estudio en la interfase entre un conductor electrónico y uno iónico. Tradicionalmente se enfoca en diferentes aspectos como la naturaleza del conductor iónico (ej. solución acuosa, solución no acuosa, ionómero, etc.), la estructura de la interfase electrificada, o en el proceso de transferencia electrónica y las limitaciones en las velocidades de estos procesos [165].

Los estudios fundamentales electroquímicos se suelen llevar a cabo en una celda electroquímica de dos, o más comúnmente de tres electrodos. En una celda de dos electrodos (positivo y negativo) la corriente y voltaje entre ellos es registrado o controlado para evaluar la performance como un capacitor. En esta celda no puede

caracterizarse por separado cada uno de los electrodos. Para poder estudiar individualmente uno de los electrodos, se requiere de una celda de tres electrodos en la cual se adiciona un electrodo de referencia (electrodo estándar).

La celda convencional de tres electrodos (Figura 4.7) consiste en un recipiente de pequeño volumen (comúnmente 5 - 100 cm³) que contiene un electrodo de trabajo (bajo estudio), un electrodo de



FIGURA 4.7: Celda electroquímica convencional de tres electrodos.

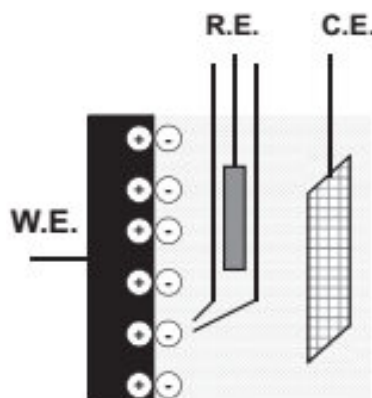


FIGURA 4.8: Representación del *Capilar de Luggin* en las inmediaciones de un electrodo de trabajo. Adaptado de [166]

Generalmente los estudios electroquímicos utilizan el sistema compuesto por tres electrodos; un electrodo de referencia, un electrodo de trabajo y un contraelectrodo [167]:

- **ELECTRODO DE REFERENCIA** (*RE*, *Reference Electrode*): este electrodo presenta un valor de potencial constante y conocido, por tanto, permite determinar el potencial al cual ocurre el proceso de reducción u oxidación en cuestión.

- ELECTRODO DE TRABAJO (*WE*, *Working Electrode*): es el electrodo bajo estudio, donde ocurre la reacción electródica de interés. Para el estudio de catalizadores nanoestructurados, el WE, suele ser un disco de un material inerte (comúnmente carbón vítreo) sobre el que se deposita el material catalítico a evaluar.
- ELECTRODO AUXILIAR O CONTRAELECTRODO (*CE*, *Counter Electrode*): es un electrodo no polarizable el cual está acoplado al electrodo de trabajo, cerrando el circuito. El CE cumple la función de colector de corriente, por lo que debe tener un área relativamente grande respecto al *WE*.

Las mediciones electroquímicas en el laboratorio suelen llevarse a cabo con el auxilio tecnológico de un potencióstato el cual es un dispositivo complejo que ajusta la corriente necesaria que debe pasar a través del contraelectrodo para establecer la diferencia de potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia para que sea igual al valor que el experimento demanda (Figura 4.9).

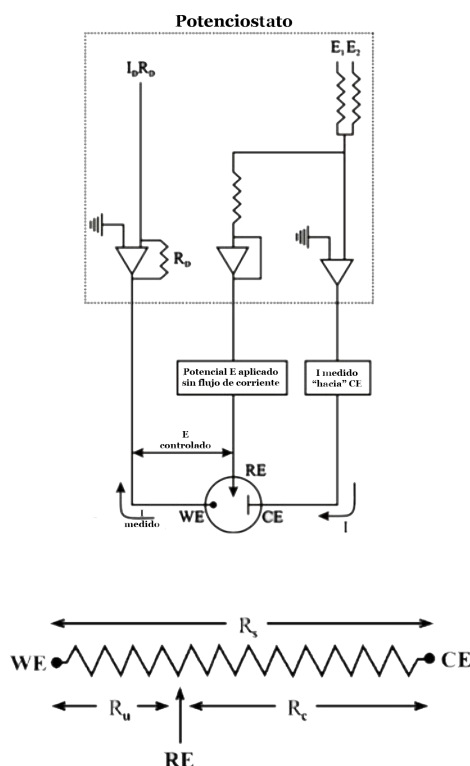


FIGURA 4.9: (a) Esquema del circuito básico de un potencióstato y (b) representación del circuito de una celda electroquímica de tres electrodos conectada a un potencióstato. Adaptado de [168]

4.5. Métodos de síntesis de electrocatalizadores

En la literatura, existen numerosas técnicas de síntesis para la obtención de electrocatalizadores. Además, de cada una de ellas, surge una gran cantidad de técnicas derivadas, que también en la bibliografía pueden encontrarse con diferentes nombres, aunque sean esencialmente similares y habitualmente pueden tomarse como variaciones de los procedimientos básicos. En la Tabla 4.1 se describen algunos de los procedimientos básicos para la preparación de catalizadores.

CUADRO 4.1: Técnicas básicas de síntesis de catalizadores. Adaptado de [66]

Método	Precursor	Solvente	Condiciones	Otros agentes	Forma
Borohidruro	Cloruros	Agua	Temperatura amb.	Cáustico	Metal
Watanabe	Cloruros	Agua	Temperatura amb.	Sulfito, peróxido	Óxido
Formaldehído	Cloruros	Agua	Ebullición	Cáustico	Metal / Óxido
Adams	Cloruros	Nitrato	500 °C	-	Óxido
Nanotecnología (plantilla)	Cloruros	Alcohol	Temperatura amb.	Surfactante	Óxido
Sol-gel	Cloruros	CH ₃ OH	Varios	Portador (TiO ₂)	Óxido
Humedad incipiente	Cloruros	Agua / Orgánico	Alta temperatura	Soporte, agente reductor	Metal

La investigación sobre catalizadores monocristalinos ha proporcionado información valiosa sobre la relación existente entre estructura y función catalítica [169, 170]. Se ha encontrado que las funciones electrocatalíticas están determinadas principalmente por la propiedad local electrónica de la superficie del catalizador (desplazamiento de la banda d, efectos electrónicos) [171], la presencia de facetas especiales (efectos geométricos) [172, 170], y de arreglos superficiales de diferentes metales (efectos ensamble) [173].

Se debe seleccionar la técnica con criterio y realizar las variaciones adecuadas para obtener como resultado el catalizador deseado, optimizando sus propiedades para poder obtener un buen comportamiento para la reacción electródica en cuestión. Teniendo en cuenta todo lo antes mencionado, se deben establecer de forma adecuada las condiciones de la síntesis: precursores metálicos (ej. sales, óxidos, ácidos de los metales deseados), el medio de reacción (solvente orgánico, acuoso, etc.), agente reductor (H₂, etilenglicol, borohidruro de sodio, etc.), temperatura (y modo de calentamiento o enfriamiento; horno con atmósfera controlada, baño termostático, calentamiento por microondas, enfriamiento criogénico, etc.), presión, pH del medio (ácido, básico

o neutro, etc.), tiempos de procesamiento de cada etapa, entre otros.

En general, todas las técnicas pueden ser empleadas tanto para la síntesis de catalizadores soportados como no soportados y también se puede combinar ciertas etapas de una técnica con las de otras. Por ejemplo, se puede preparar un catalizador bimetalico en base platino, soportado sobre negro de carbón partiendo de la reducción del precursor de platino con la técnica de reducción con borohidruro de sodio y luego por la técnica de humedad incipiente depositar el precursor del segundo metal y finalmente someter el polvo obtenido a una reducción carbotérmica para generar el catalizador bimetalico soportado. Además, también se suelen realizar tratamientos post-síntesis como *annealing*, *leaching*, etc. La Figura 4.10 muestra el cambio producido en un catalizador PtCo luego de tratarlo a altas temperaturas con CO.

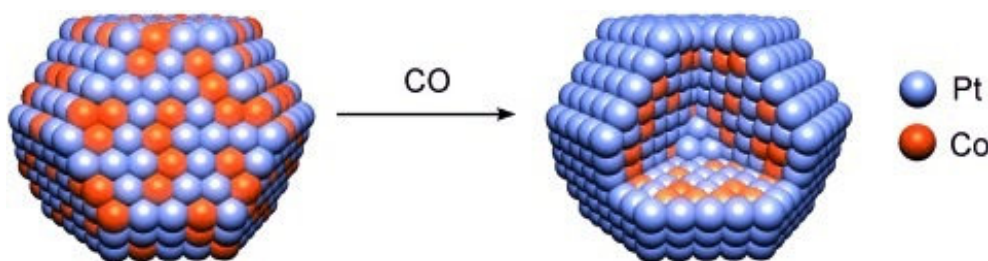


FIGURA 4.10: Esquema de segregación superficial inducida por medio de un proceso de *annealing* con CO a altas temperaturas. Adaptado de [174]

La gran variedad de técnicas es también un resultado de que no todos los tipos de catalizadores pueden ser preparados por cualquier técnica o bajo cualquier condición, además muchas veces las propiedades finales del catalizador están fuertemente ligada a la técnica de síntesis empleada. Por ejemplo, no se puede preparar por el método de Adams un catalizador de Pt soportado sobre negro de carbón, o la preparación de catalizadores en base a osmio puede fallar debido a que el tetraóxido de osmio tiene una presión de vapor muy alta. Tampoco podría prepararse catalizadores que contengan molibdeno por el método de Watanabe, ya que las especies de molibdeno creadas se disuelven durante el proceso.

Las consideraciones cruciales para la síntesis de catalizadores en la práctica incluyen el control del tamaño de partícula, distribución de tamaño, forma (faceta cristalográfica), estructura electrónica (*core-shell*), la composición nominal, composición superficial, la carga de metales sobre el soporte, los arreglos de conjunto, el grado

de aleación, el contenido de óxido de materiales catalíticos, entre otros [175, 176, 177]. La estabilidad a largo plazo del catalizador metálico y del soporte en entornos electroquímicos hostiles es otra preocupación práctica [178]. Es por ello que, el método de preparación se convierte en un factor clave para determinar la actividad, selectividad y estabilidad de electrocatalizadores.

La síntesis de catalizadores puede ser clasificada generalmente en rutas físicas o descendentes (de macroescala a dimensiones nano) y rutas químicas o ascendentes (de escala molecular/atómica a nanoescala) [179].

Las rutas físicas proceden, por ejemplo, con atomización de metales en un vacío por evaporación térmica o pulverización catódica [180, 181, 182]. Los catalizadores preparados por métodos físicos poseen muy bajo nivel de impurezas, lo que lo hace muy apropiados para ser utilizado en estudios fundamentales. En contraste con los métodos físicos, métodos químicos son más flexibles para controlar con precisión el tamaño y distribución de partícula, la forma, y la estructura del catalizador [183].

A continuación, se describen brevemente algunos de los métodos de síntesis de catalizadores empleados con frecuencia en la práctica.

4.5.1. Método de impregnación

Recientemente, las técnicas de síntesis química de impregnación húmeda incipiente (*IW*, *incipient wetness impregnation*) han surgido como uno de los métodos más prometedores para controlar con precisión el tamaño, forma, estructura y las facetas superficiales de catalizadores nanoestructurados [175, 183, 184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 195, 196, 197, 198, 199]; por lo tanto, tienen un gran potencial para servir como catalizadores de alto rendimiento.

Una síntesis típica, química húmeda, implica la reducción química en núcleos de los precursores metálicos disueltos en fase acuosa u orgánica junto al soporte carbonoso, en presencia o no de agentes estabilizantes. Los precursores metálicos se absorben dentro de los poros del soporte, y posteriormente se lleva a cabo la reducción química utilizando, por ejemplo, formaldehído (HCHO), formiato de sodio (HCOONa), borohidruro de sodio (NaBH₄), hidrazina (NH₂NH₂), hidrógeno (H₂) como agente reductor [200, 201, 202, 203, 204, 205, 206, 207, 208, 209, 209, 210, 211,

212, 213, 214]. Debido a que la nucleación y crecimiento de las partículas se llevan a cabo dentro de los poros, la morfología y distribución de tamaño de los poros juegan un papel importante en el crecimiento de las nanopartículas. La cinética de reducción y transferencia de masa del agente reductor también afectan el número de núcleos y velocidad de nucleación, controlando así el tamaño de partícula y distribución de tamaño de partícula. Bajo condiciones de síntesis optimizadas, el tamaño de partícula preparada por el método de impregnación se puede controlar dentro de los 10 nm. El método de impregnación es simple y fácil de ampliación; por lo tanto, ha sido el método más común utilizado para la preparación del electrocatalizador lo largo de los años.

4.5.2. Método coloidal

El método coloidal es ampliamente utilizado debido a que permite un control bastante preciso del tamaño, forma y estructura de las nanopartículas sintetizadas [184, 185, 186, 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193, 194, 196, 197, 198, 199, 215]. Primero se forman los coloides metálicos y luego se depositan sobre el soporte de carbón. Para prevenir la aglomeración de los coloides se utilizan agentes estabilizantes como polímeros, co-polímeros, surfactantes, alcoholes de bajo peso molecular, etc. (Figura 4.11). Regulando el tamaño de los coloides se puede realizar una eficiente separación y control de las etapas de nucleación y de crecimiento. Generalmente se obtienen distribuciones de tamaños estrechas por impedimento estérico de moléculas orgánicas adsorbidas sobre la superficie metálica o estabilización electrostática entre nanopartículas.

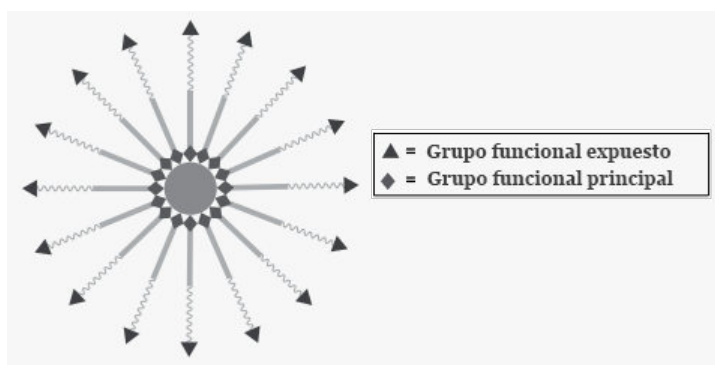
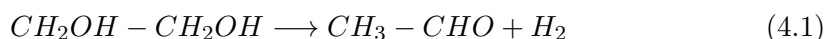


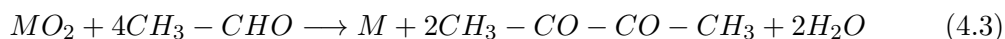
FIGURA 4.11: Utilización de agentes estabilizantes para evitar la aglomeración de los coloides en el proceso de síntesis. Adaptado de [216]

4.5.3. Método poliol

El método de síntesis de poliol es muy utilizado para la producción de coloides mono metálicos y multi metálicos en un poliol (glicerol, dietilenglicol, etilenglicol, etc.) el cual sirve tanto como solvente, agente reductor y como agente estabilizante. Debido a que el etilenglicol es un reductor débil se debe elevar la temperatura del proceso incluso hasta la temperatura de ebullición. Se ha encontrado que, a mayor velocidad de reacción, en la etapa de crecimiento se favorece la producción de formas favorecidas termodinámicamente, mientras que, a bajas velocidades de reacción, las etapas de nucleación y crecimiento son controladas cinéticamente y la forma del producto final se desvía de las formas termodinámicamente favorecidas. Por lo tanto, se puede lograr un control preciso del tamaño y la forma ajustando racionalmente la cinética de la reacción, particularmente en la etapa de nucleación. Es por ello que, en general, esta técnica de preparación suele llevarse a cabo con un aumento de la temperatura en rampa para que la nucleación se lleve a cabo a menores temperaturas que el crecimiento. Muchas veces suele emplearse PVP (polivinilpirrolidona) como un agente estabilizante adicional para conseguir un mejor control del crecimiento de las partículas, pero su uso es muy discutido por muchos investigadores, ya que luego de la síntesis es difícil poder eliminar todo el PVP del material final teniendo como resultado pérdidas en la actividad catalítica y cambios en la forma y estructura de las nanopartículas sintetizadas [217].

El método poliol muchas veces se encuentra mencionado en la literatura como método de etilenglicol, por ser el agente reductor y solvente más utilizado en este procedimiento, donde los precursores metálicos (generalmente sales metálicas) son disueltos completamente en una solución alcalina de etilenglicol generando una fase intermedia de óxidos o hidróxidos metálicos. Luego se produce la reacción de deshidrogenación del etilenglicol a acetaldehído, lo que permite la reacción de reducción de los óxidos/hidróxidos metálicos. Las Ecuaciones 4.1 - 4.3 resumen el mecanismo de reacción [218].





Este mecanismo de reducción en condiciones relativamente suaves favorece una baja cinética de crecimiento de núcleos. Este proceso se detiene debido a la combinación de dos fenómenos: la adsorción de los subproductos de reacción en la superficie del metal (particularmente glicolatos formados en medio alcalino de acuerdo con la Ecuación 4.2) y el agotamiento de la sal metálica. Además, los ligandos de glicolato, que también actúan como tensioactivos, interactúan débilmente y se adsorben preferentemente en ciertas superficies cristalinas de las partículas de platino, de modo que pueden crearse nanopartículas con orientaciones superficiales preferenciales (facetadas).

4.5.4. Método poliol asistido por microondas

El interés en métodos de síntesis asistidas por microondas ha aumentado rápidamente en los últimos años [219, 220, 221]. Una alternativa del método poliol muy empleada es reemplazar la técnica de calentamiento convencional en baño térmico (calentamiento por convección) por calentamiento asistido por microondas (MW). Las MW se reflejan altamente en conductores metálicos, pero interactúan bien con dipolos (ej. agua). Las moléculas polares se alinean con el campo generado por las MW y debido a que éste cambia a gran frecuencia, obliga a que las moléculas deban re-orientarse constantemente en respuesta al campo provocando su rápido calentamiento (Figura 4.12a).

Por medio del control de los parámetros específicos del MW (temperatura, potencia, calentamiento intermitente/continuo, presión y rampa de temperatura) se puede obtener rendimientos muy altos y un material final con un muy buen control en las propiedades específicas deseadas [222]. El empleo de irradiación MW presenta

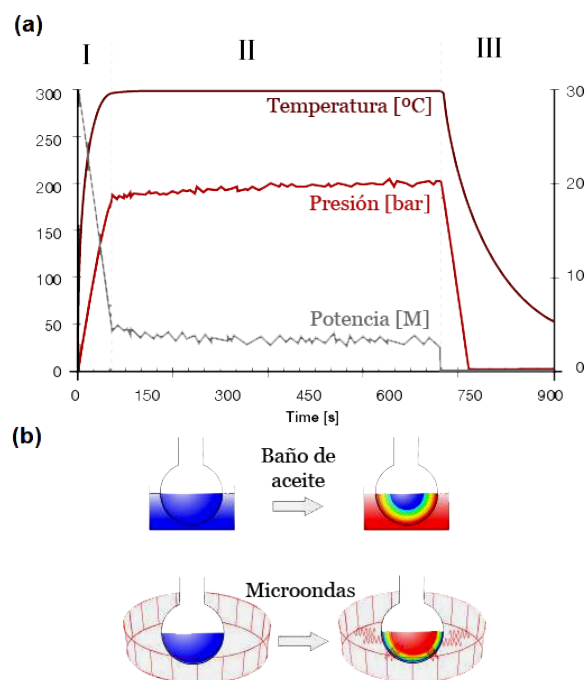


FIGURA 4.12: (a) perfil de calentamiento de una mezcla de reacción calentada a 300 °C durante 10 minutos. Un proceso de experimento típico consta de tres pasos: (I) calentamiento, (II) mantenimiento y (III) enfriamiento. (b) esquema de calentamiento mediante baño de aceite convencional y calentamiento por microondas.

marcadas ventajas en las reacciones químicas, ya que acelera la velocidad de síntesis, se logra la temperatura deseada en pocos segundos y las nanopartículas suelen ser más facetadas. Además, el microondas genera calentamiento más homogéneo en todo el seno de reacción, en cuanto al calentamiento convencional presenta un marcado gradiente de temperatura ya que la temperatura en el centro es inferior a las regiones externas del medio de reacción contrariamente al calentamiento por MW (Figura 4.12b).

4.5.5. Método de microemulsión

El método consiste en mezclar dos líquidos inmiscibles junto con el agente reductor y los precursores metálicos. El método permite un control muy flexible del tamaño (generalmente entre 2 - 5 nm) y composición de la nanopartícula [223, 224, 225, 226, 227, 179, 228, 229]. La reducción química de los precursores metálicos se encuentra confinada dentro de la microemulsión, debido a que pequeñas gotas de líquido que contienen a los precursores metálicos se encuentra confinada por moléculas

de surfactante (la microemulsión actúa como un nanoreactor). La microemulsión se encuentra dispersa uniformemente en una fase líquida continua, la cual es inmiscible con la fase líquida que contiene a los precursores (Figura 4.13).

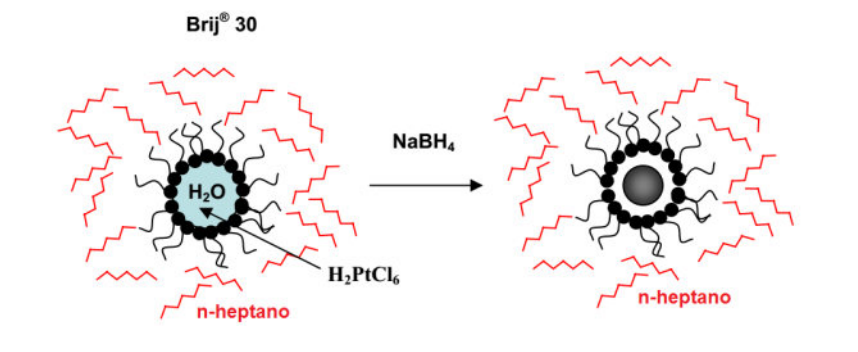


FIGURA 4.13: Síntesis de microemulsión. Esquema de la síntesis de nanopartículas de Pt. Adaptado de [230]

El método permite controlar el tamaño de partícula (variando la relación agua/surfactante), obtener catalizadores multicomponente soportados sobre carbón con un buen grado de aleación. Sin embargo, el método no permite controlar la forma de las nanopartículas, emplea surfactantes costosos y se requiere sucesivas etapas de lavado y es un método difícil de escalar.

4.5.6. Métodos de síntesis electroquímicos

Los métodos electroquímicos son procedimientos de deposición directa del catalizador sobre la superficie del soporte del electrodo. Este método no necesita tratamiento térmico, como la mayoría de los métodos químicos. Aplicando un potencial constante se puede, con este método, depositar metales de forma reproducible [231, 232, 233, 234]. También puede electrodepositarse partículas en base platino mediante pulsos potencioestáticos [235, 236, 237]. Además, se han desarrollado métodos por pulsos galvanostáticos que consiste en aplicar una señal de onda cuadrada de corriente entre dos electrodos de carbón [238], entre otros.

4.6. Técnicas de caracterización electroquímicas

Existe una gran variedad de técnicas electroquímica para la caracterización y evaluación de la celda de combustible y sus componentes: catalizadores sintetizados,

electrodos, membrana, etc. Con el objetivo de determinar la actividad electrocatalítica específica para la reacción particular en estudio, la durabilidad en periodos largo de operación, la interferencia de ciertos contaminantes, etc. los métodos electroquímicos de caracterización más ampliamente utilizados incluyen escalones de potencial, barridos de potencial, ciclado de potencial, electrodo de disco rotante e impedancia.

El objetivo de las técnicas de caracterización electroquímica es determinar en detalle las diferentes etapas que se presentan en los procesos de electrodo. Como se describió anteriormente, las reacciones electroquímicas involucran una serie de etapas como el transporte de los reactivos hacia la superficie de los electrodos, la adsorción de los reactivos sobre los electrodos, la transferencia de carga y el transporte de los productos desde los electrodos.

La evaluación y caracterización de la actividad de los electrocatalizadores para la DMFC es un aspecto extremadamente importante para optimizar la performance de los nuevos electrocatalizadores sintetizados. Para ello se requieren varios métodos electroquímicos, tales como Voltamperometría Cíclica (*CV Cyclic Voltammetry*), Barrido Lineal del potencial (*LSV Linear Sweep Voltammetry*), Cronoamperometría (*CA Chronoamperometry*), Electrodo de Disco Rotante (*RDE Rotating Disk Electrode*), entre otros.

4.6.1. Cronopotenciometría (PC)

En la cronopotenciometría (*PC Chronopotentiometry*) se aplica un pulso de corriente al electrodo de trabajo y como resultado se mide el potencial vs. un electrodo de referencia en función del tiempo (Figura 4.14). En el momento inicial en que la corriente es aplicada, el potencial medido cambia abruptamente debido a las pérdidas iR , y luego va cambiando gradualmente, debido a sobrepotenciales de concentración que se genera por el consumo del reactivo. Si la corriente es mayor a la corriente límite, el potencial de electrodo alcanza rápidamente el valor requerido para la siguiente reacción disponible, y así sucesivamente.

En la cronopotenciometría (corriente constante), se aplica una corriente anódica/catódica al electrodo de trabajo causando que las especies electroactivas se oxiden o reduzcan a una velocidad constante. El potencial de electrodo varía con el tiempo

a la velocidad de variación de la concentración, de reactivos a productos, sobre la superficie del electrodo. Cuando la concentración de reactivos sobre la superficie cae a cero, el reactivo suministrado a la superficie del electrodo es insuficiente para aceptar todos los electrones forzados por la aplicación de una corriente constante, por lo tanto, el potencial del electrodo cambia a un valor más anódico o catódico. La forma de la curva es gobernada por la reversibilidad de la reacción de electrodo.

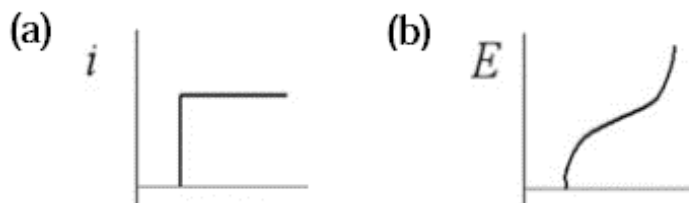


FIGURA 4.14: Cronopotenciometría. Representación de (a) pulso de corriente y (b) respuesta en potencial.

4.6.2. Voltamperometría cíclica (CV)

La voltamperometría cíclica (CV *Cyclic voltammetry*) es una de las técnicas potenciodinámicas más ampliamente utilizada para estudiar cualitativamente las reacciones electroquímicas. Es una técnica rápida de identificación de potenciales redox distintivos para investigar especies electroactivas. La CV provee información importante sobre la termodinámica de un proceso redox, la cinética de las reacciones heterogéneas de transferencia electrónica y el análisis de reacciones de cuplas electroquímicas o procesos de adsorción.

La CV consiste en barrer linealmente el potencial del electrodo de trabajo utilizando una onda de potencial triangular (Figura 4.15), partiendo del potencial E_1 hasta E_2 y retornando a E_1 a una cierta velocidad de barrido voltamétrico (V/s) generando un ciclo de potencial completo.

La gráfica de la corriente en función del potencial se denomina voltamperograma cíclico, el cual es complejo y depende del tiempo y de otras propiedades físicas y químicas.

La CV puede ser usado en celdas de combustible para diferentes propósitos como, por ejemplo, para delinear las reacciones en la superficie del electrodo como una

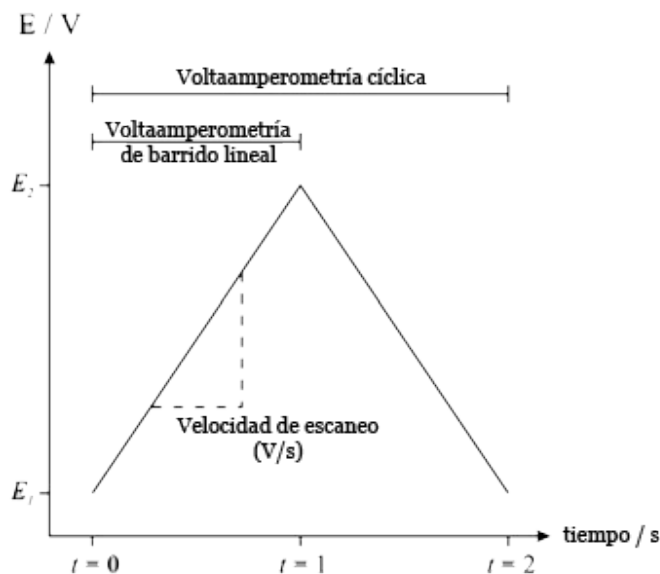
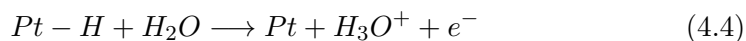


FIGURA 4.15: Voltamperometría cíclica representación del barrido de potencial.

función del voltaje del electrodo, para determinar el ECSA de un electrodo, determinar la presencia de venenos adsorbidos superficialmente y determinar la eficiencia del catalizador frente a la tolerancia de impurezas, estudiar la performance de los catalizadores en función de propiedades específicas (ej. tamaño de partícula, composición, etc.), evaluar la degradación de los catalizadores en el tiempo en las condiciones de operación, etc.

La Figura 4.16 muestra un voltamperograma cíclico típico de un electrodo de platino en ácido sulfúrico 0,5 M. Se pueden distinguir diferentes regiones en el barrido directo (positivo):

- una región a bajos potenciales denominada zona adsorción-oxidación de hidrógeno (Ecuación 4.4), la cual contiene una serie de picos. Los picos son característicos de la estructura cristalina del platino presente en el electrodo.



- a potenciales más elevados, $\sim 0,45 - 0,8$ V, hay una zona de meseta (*plateau*) donde la corriente es muy baja. Esta región representa la región de carga de la

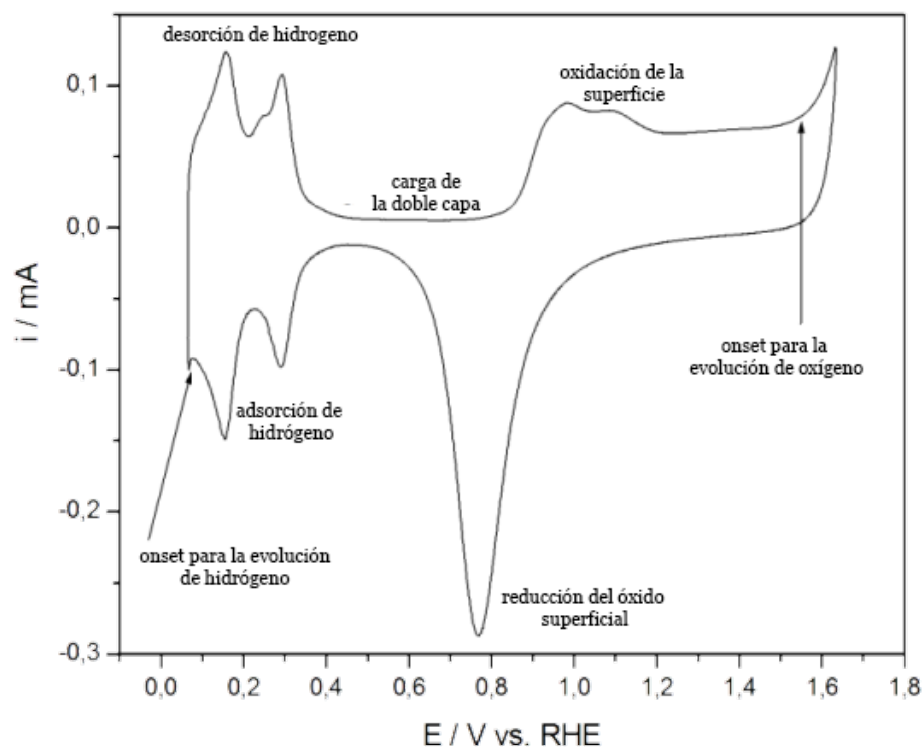
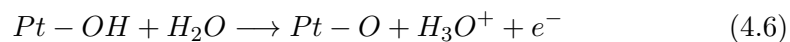
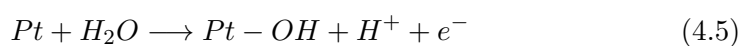
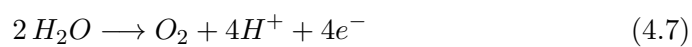


FIGURA 4.16: Voltamperograma cíclico típico de un electrodo de Pt en una solución 0,5 M de ácido sulfúrico.

doble capa (corriente no faradaica). A mayores potenciales comienza la quimisorción de oxígeno y la oxidación de platino (Ecuaciones 4.5 y 4.6):

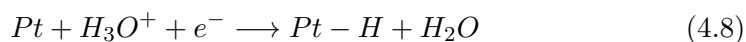


- a muy altos potenciales, ocurre la reacción de evolución de oxígeno (Ecuación 4.7):

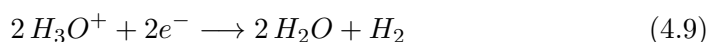


Luego, el potencial es barrido en el sentido inverso (negativo).

- inicialmente el oxígeno y los óxidos de platino comienzan a reducirse.
- posteriormente, a bajo potencial, se adsorbe el hidrógeno sobre la superficie del electrodo (Ecuación 4.8).



- finalmente, a muy bajo potencial, se desprende hidrógeno (Ecuación 4.9).



4.6.3. Barrido lineal de potencial (LSV)

El barrido lineal de potencial (*LSV Linear Sweep Voltammetry*) es una técnica voltamperométrica donde se mide la corriente del electrodo de trabajo a medida que el potencial entre el electrodo de trabajo y el de referencia se va barriendo linealmente en el tiempo, desde un E_i hasta un E_f a una velocidad de barrido Vs^{-1} (Figura 4.17). El LSV es similar a la CV, pero en este caso no se cierra el ciclo de potencial. Con esta técnica se pueden identificar y cuantificar especies electroactivas. El LSV puede ser utilizado además para determinar parámetros para un sistema reversible como E^0 , número de electrones, coeficiente de difusión, etc. En celdas de combustible es una técnica muy empleada para evaluar la actividad electrocatalítica de catalizadores para la reacción de reducción de oxígeno.

Si el barrido se lleva a cabo a una baja velocidad, el voltamperograma recolectado aparenta ser una curva I vs. E en estado estacionario. En condiciones de estado estacionario, se puede considerar que la concentración a una cierta distancia del electrodo se mantiene uniforme debido a la convección natural. Mientras que, dentro de la región próxima al electrodo, conocida como capa de difusión de Nernst, se establece un gradiente lineal de concentración.

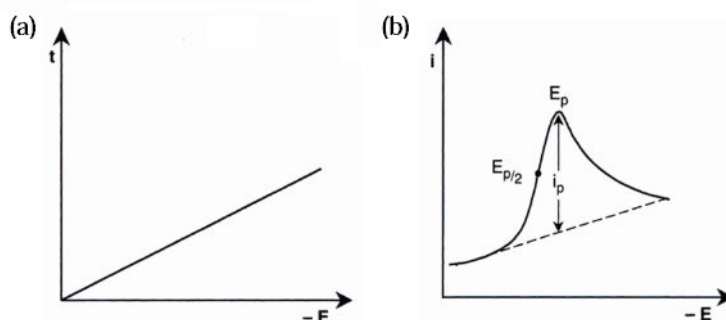


FIGURA 4.17: Barrido lineal de potencial. Representación (a) del barrido del potencial y (b) de la respuesta en corriente. Adaptado de [239]

4.6.4. Electrodo de disco rotante (RDE)

Para investigar el mecanismo y cinética de una reacción de electrodo, particularmente la reacción de reducción de oxígeno, es necesario diseñar algunas herramientas que puedan controlar y determinar el transporte de reactivos en las cercanías de la superficie del electrodo y su efecto en la cinética de transferencia electrónica. Un método ampliamente utilizado para el estudio de la ORR se denomina electrodo de disco rotante (*RDE Rotating Disc Electrode*).

Como se explicó anteriormente en una solución que contiene un exceso de electrolito soporte, la migración iónica puede ser despreciable quedando únicamente dos procesos principales de transporte de materia: la difusión y la convección. Si no existe convección en la solución, el espesor de la capa de difusión en las cercanías de la superficie del electrodo se va incrementando a medida que la reacción se prolonga, resultando en una densidad de corriente en estado no estacionario. Sin embargo, si se genera una conversión forzada vigorosa de la solución, como ocurre al hacer rotar el electrodo a velocidad constante, el espesor de la capa de difusión queda fijada, llevando a una densidad de corriente en estado estacionario. Por lo tanto, la convección controla el espesor de la capa de difusión y la difusión gobierna la velocidad del transporte de reactivo a través de la capa de difusión [240].

El dispositivo electroquímico más importante empleado para la convección forzada es el electrodo de disco rotante, el cual consiste en un disco pequeño (generalmente menor a 10 mm^2) de un conductor electrónico (por ejemplo platino o carbón vítreo) embebido coplanarmente en un disco mayor de un material aislante (comúnmente Teflón®) Figura 4.18. Este disco es la cara inferior de un cilindro que se monta

verticalmente acoplado a un motor que le da una capacidad de giro de gran velocidad (la velocidad angular típica va de 5 a 10000 rpm).



FIGURA 4.18: Electrodo de disco Rotante (RDE). (a) Electrodos de diferentes materiales y (b) sistema de rotación del electrodo. Adaptado de [240]

Cuando el electrodo gira, arrastra reactivo hacia la superficie del electrodo de trabajo y la fuerza centrífuga resultante provoca que los productos sean alejados de la superficie del electrodo. Sin embargo, se debe resaltar que todavía hay una capa de reacción estanca que cubre la superficie del electrodo de trabajo y el reactivo debe transportarse a través de ella por difusión. Existe una fuerte dependencia del espesor de la capa de difusión con respecto a la velocidad de rotación aplicada. Al aumentar la velocidad de rotación disminuye el espesor de la capa de difusión. La velocidad de rotación debe ser menor a 10000 rpm para asegurar que el reactivo llega la superficie del electrodo siguiendo un flujo laminar. Las líneas de flujo seguidas por el movimiento de la solución están ilustradas en la Figura 4.19, junto al sistema de coordenadas y las componentes de velocidad que describen este flujo.

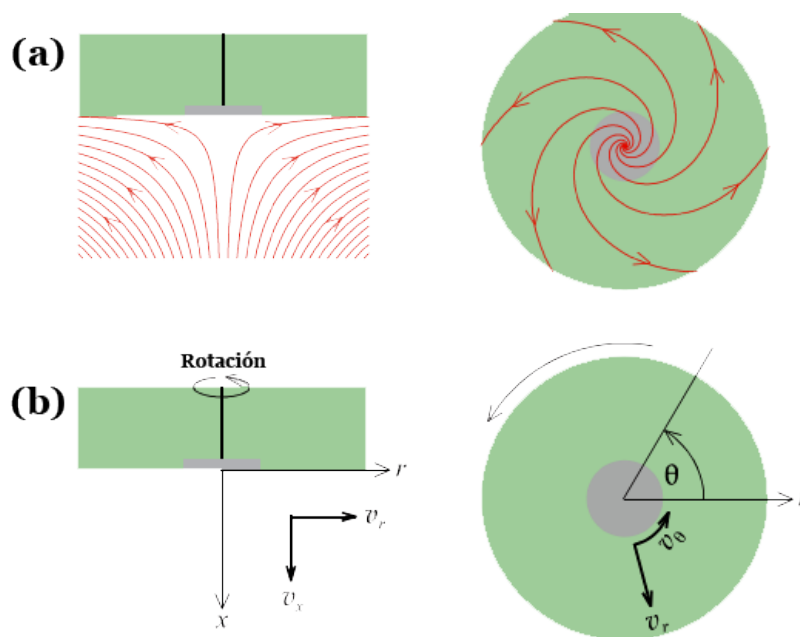


FIGURA 4.19: Representación del flujo en el RDE. (a) geometría del RDE donde se aprecian las líneas de flujo debido al movimiento convectivo de la solución y (b) coordenadas útiles en la descripción del comportamiento de la solución adyacente al RDE. Adaptado de [163]

El patrón de flujo bajo el RDE se obtiene resolviendo numéricamente la *Ecuación de Navier–Stokes* y la ecuación de continuidad bajo las siguientes condiciones:

1. El radio del disco del electrodo de trabajo es suficientemente grande comparado con el espesor de la capa límite, por lo tanto, las pequeñas desviaciones del patrón de flujo, en el centro y los bordes, pueden ser despreciados.
2. La rugosidad de la superficie del disco es suficientemente pequeña comparado con el espesor de la capa límite.
3. El radio de la celda electroquímica es suficientemente grande comparado con el del disco, por lo tanto, la reflexión del flujo en las paredes del recipiente no afecta al patrón de flujo en el disco rotante.
4. La velocidad de rotación es suficientemente mayor que el valor crítico inferior por lo cual el efecto de convección natural puede despreciable. A la vez, la velocidad de rotación es menor que el valor crítico superior en el cual el flujo se vuelve turbulento.

El RDE es uno de los métodos más poderosos para estudiar tanto la difusión

en soluciones electrolíticas como la cinética de reacciones de electrodo moderadamente rápidas, debido a que las características hidrodinámicas y de transporte de materia se encuentran bien definidas y la densidad de corriente en el disco se supone uniforme.

Cuando se estudia la ORR por medio de LSV, se pueden distinguir tres regiones, a bajos sobrepotenciales (E mayor 0,8 - 0,9 V) la reacción es controlada principalmente por la cinética, a muy altos sobrepotenciales (E menores a 0,7 V) se alcanza la corriente máxima, denominada corriente límite donde la reacción es controlada mayormente por difusión. Entre ambas regiones existe un control mixto de (difusión + cinético) (Figura 4.20a).

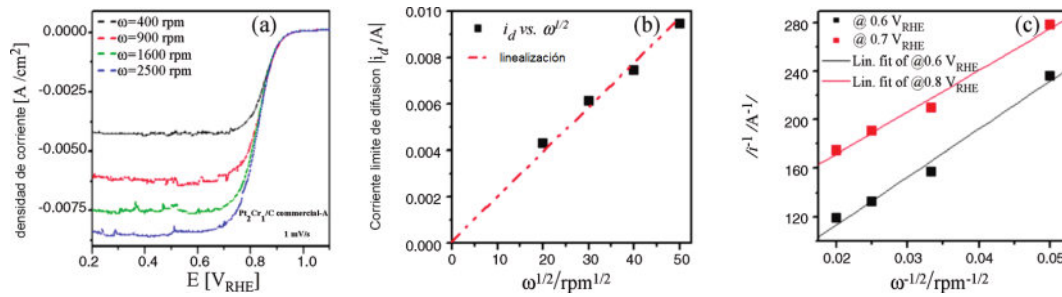


FIGURA 4.20: Evaluación de la actividad cinética intrínseca para la ORR. (a) LSV a 1 mV s^{-1} a diferentes velocidades de rotación del disco en ácido sulfúrico 0,5 M y temperatura ambiente. (b) representación i_d vs. $\omega^{1/2}$. (c) representación de Koutecky-Levich a diferentes potenciales.

Adaptado de [241]

V.G. Levich [242] resolvió la familia de ecuaciones encontrando una relación empírica entre la corriente límite de difusión (i_d) y la velocidad de rotación (ω) (Ecuación 4.10). La *Ecuación de Levich* usada en experimentos de LSV con RDE es muy empleada para estudiar la ORR.

$$i_d = 0,620 n F A C D^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} = B C \omega^{1/2} \quad (4.10)$$

donde n es el número de electrones puestos en juego, F la constante de Faraday, A el área geométrica del RDE, C la concentración del analito en la solución, D el coeficiente de difusión del analito en la solución de trabajo, ν es la viscosidad cinemática, ω la velocidad angular y B la constante de Levich ($B = 0,62046$). Graficando la Ecuación 4.10 de i_d vs. $\omega^{1/2}$ se ve claramente una relación lineal que pasa por el origen (0,0) (Figura 4.20b).

Es importante destacar que, en el potencial de comienzo de la reacción (*onset potential*), la corriente es controlada principalmente por la cinética de reacción por sobre el transporte de materia, por lo tanto, la i_k viene dada por la Ecuación 4.11.

$$i_k = nFk_{(\eta)}C \quad (4.11)$$

donde $k_{(\eta)}$ es la constante de velocidad, la cual es función del sobrepotencial.

En todo el rango de potencial barrido, la corriente global, i , puede ser determinada por la *Ecuación de Koutecky-Levich* (4.12) que toma en cuenta tanto la corriente cinética como por difusión.

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{BC\omega^{1/2}} \quad (4.12)$$

De la Ecuación 4.12 se puede graficar i^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ (Figura 4.20c), con un comportamiento lineal, donde la pendiente puede ser usada para determinar la *constante de Levich*, y de ahí el número de electrones puestos en juego en la reacción o el coeficiente de difusión. La intersección de la recta con el eje de ordenadas ($\omega^{1/2} = 0$) da el valor de i_k^{-1} que puede ser usado para determinar el parámetro cinético $k_{(\eta)}$ a partir de la Ecuación 4.11.

La combinación de LSV y RDE pueden ser usados para obtener varios parámetros intrínsecos del catalizador, tales como el parámetro cinético de pendiente de Tafel, actividad másica y la actividad específica que definen la actividad del catalizador. La pendiente de Tafel puede determinarse al graficar E vs. $\log i_k$ (a bajos sobrepotenciales, $E > 0,8 - 0,85 \text{ V}$) de la *Ecuación de Koutecky-Levich* (4.12) (Figura 4.21).

4.6.5. Cronoamperometría (CA)

La cronoamperometría (*CA Chronoamperometry*) consiste en aplicar un escalón de potencial al electrodo de trabajo. Previamente a comenzar la experiencia, el potencial es mantenido a un valor en el cual no existan reacciones faradaicas y la concentración superficial de la especie electroactiva es cero (Figura 4.22a). Manteniendo

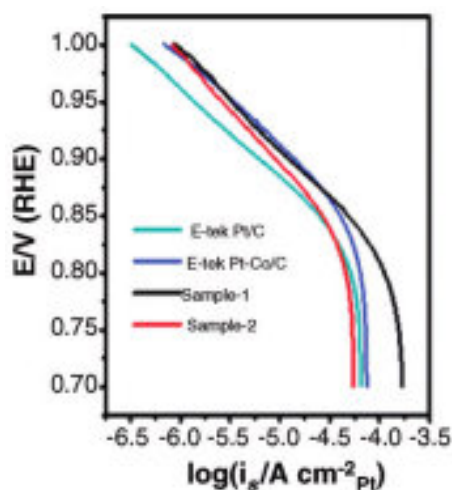


FIGURA 4.21: Gráfico de la Pendiente de Tafel. Adaptado de [241]

fijo el valor de potencial del escalón aplicado, se gráfica la respuesta de la corriente en el tiempo (Figura 4.22b).

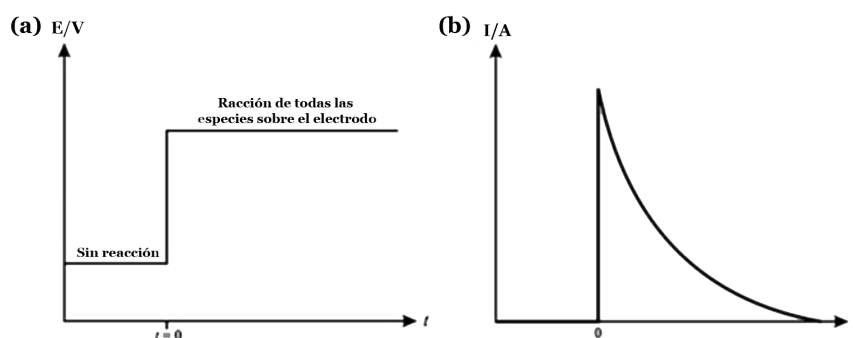


FIGURA 4.22: Cronoamperometría (a) pulso de potencial, (b) respuesta en corriente.

El mecanismo de transporte de materia que gobierna este proceso es la difusión. La curva corriente vs. tiempo refleja la carga en concentración sobre la superficie del electrodo. La capa de difusión asociada se va incrementando a medida que se consume el reactivo, generando en el tiempo un gradiente de concentración más pronunciado (Figura 4.23).

La *Ecuación de Cottrell* (4.13) es la más útil en CA, la cual describe la corriente generada en cualquier momento, luego de la aplicación del escalón de potencial en una reacción redox reversible, como una función de $t^{-1/2}$.

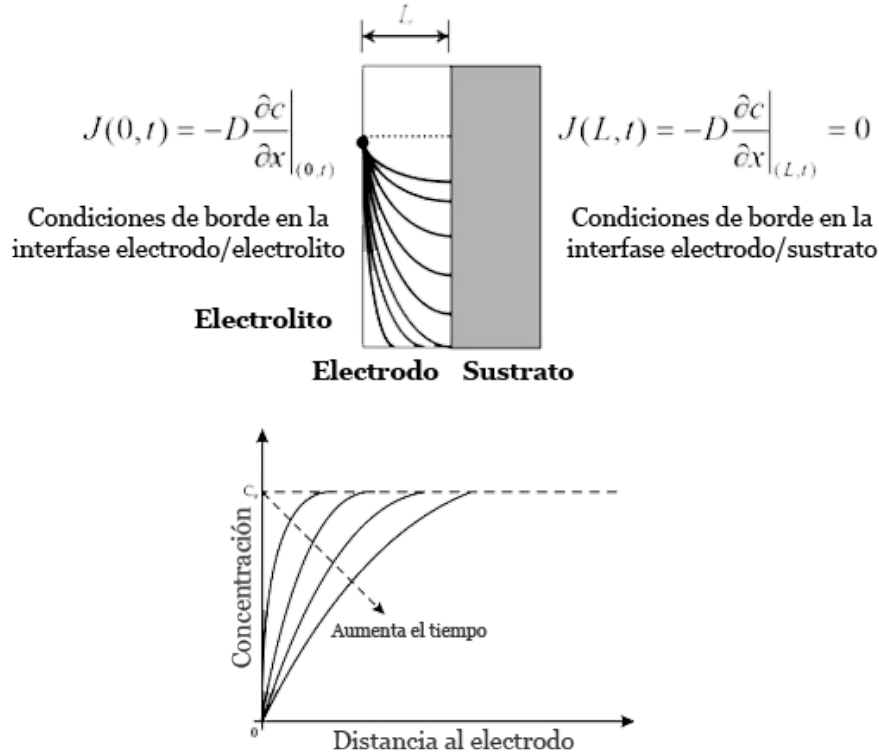


FIGURA 4.23: Cronoamperometría. Gradiente de concentración en la vecindad del electrodo. Adaptado de [243]

$$I_L(t) = nFAD^{1/2}C(\pi t)^{-1/2} \quad (4.13)$$

donde n es el número estequiométrico de electrones transferidos en la reacción, F la constante de Faraday, A el área del electrodo y D el coeficiente de difusión.

La corriente debido a la carga de la doble capa también contribuye, pero decae en función de $1/t$ y es sólo significativa en el periodo inicial, generalmente unos pocos milisegundos luego de aplicar el escalón de potencial.

4.6.6. Área Superficial Electroquímicamente Activa (ECSA)

La caracterización del *ECSA* es una medida de la eficiencia de la carga catalítica. Además, permite comparar la eficiencia de un electrodo frente a otro y también como una medida de la degradación del catalizador en el tiempo.

Existe una serie de métodos electroquímicos para la determinación del *ECSA*,

los más ampliamente utilizados en catalizadores en base Pt son la electroadsorción-oxidación de hidrógeno (H_2 -stripping) [244, 245, 246, 247, 248, 249, 250, 251, 252], denotado como $ECSA_H$ y la electroadsorción-oxidación de monóxido de carbono (CO -stripping) [244, 245, 251, 253, 254, 255, 256, 257, 87, 258], denotado como $ECSA_{CO}$.

El primer método para determinar el área real de un electrocatalizador en base Pt, $ECSA_H$, se supone que, cada sitio de Pt sólo puede adsorber un H^+ y que cada sitio será ocupado por un H durante la transición de la adsorción de hidrógeno al desprendimiento molecular de éste. Este método es sólo apto para la determinación de catalizadores en base metales nobles que tengan la capacidad de adsorber hidrógeno.

En la región de hidrógeno de una CV se pueden distinguir diferentes picos que dependen del tipo de electrolito, la preparación de la superficie y los planos cristalográficos existentes (Figura 4.24). El platino policristalino en medio ácido presenta, comúnmente dos picos dependiendo además de la velocidad de barrido y la presencia de aniones [259]. Estos dos picos, a diferentes potenciales, representan diferentes energías de adsorción de hidrógeno.

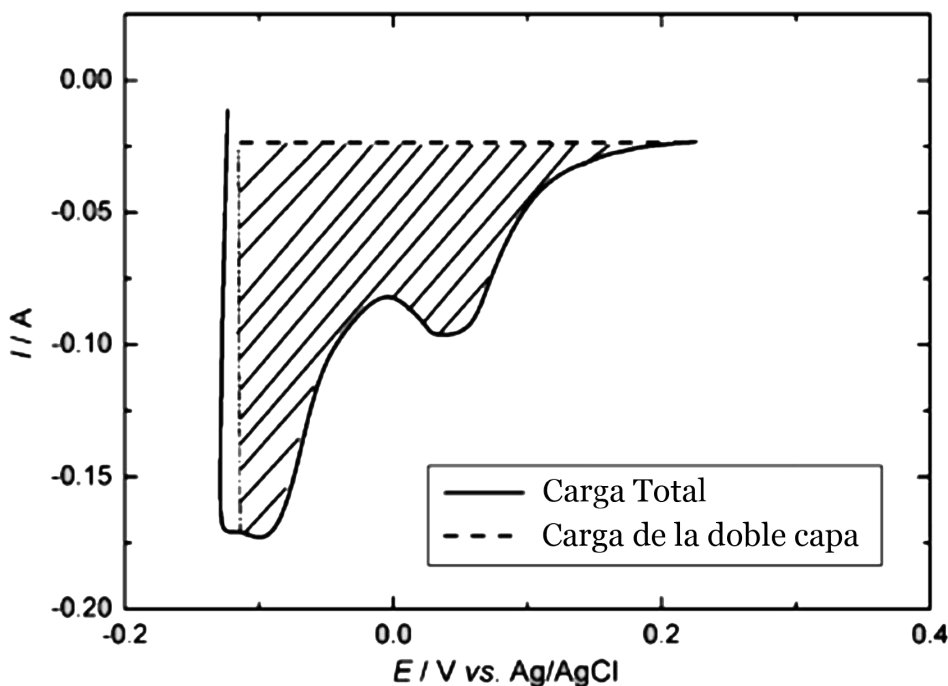


FIGURA 4.24: Determinación del $ECSA_H$. Región catódica de la zona de H_2 del voltamperograma de Pt en medio ácido. Sombreado de la carga utilizada para determinar el $ECSA_H$.

El método se basa en determinar la cantidad de carga (Q_H) requerida para remover completamente la monocapa de hidrógeno adsorbida sobre la superficie del catalizador (H_{ad}). Experimentalmente se obtiene realizando un voltamperograma cíclico para obtener la curva corriente-potencial en la región de adsorción-desorción de hidrógeno (Ecuación 4.14). La carga obtenida mediante la integración del CV, en la región de adsorción de hidrógeno, también contiene la carga de la doble capa, por lo tanto, la Q_H debe corregirse con respecto a Q_{dl} (Ecuación 4.15).

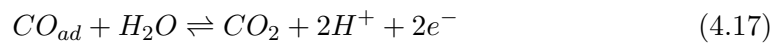


$$Q_H = \frac{1}{v} \int_{E_1}^{E_2} (I - I_{dl}) dE \quad (4.15)$$

El $ECSA_H$ puede determinarse por medio de la Ecuación 4.16. Suponiendo que por cada cm^2 de platino policristalino se requieren $210 \mu\text{C}$ para adsorber una monocapa de hidrógeno (considerando que sólo un átomo de hidrógeno es adsorbido por átomo de platino). Este es un valor promedio que se encuentra entre los valores típicos para diferentes superficies monocristalinas de Pt. Para Pt (111) es $241 \mu\text{C cm}^{-2}$, para Pt (100) $209 \mu\text{C cm}^{-2}$ y para Pt (110) $200 \mu\text{C cm}^{-2}$ [165].

$$ECSA_H \left[\text{m}^2 \text{g}^{-1} \right] = \frac{Q_H [\text{C}]}{210 [\mu\text{C cm}^{-2}] \cdot W_{Pt} [\text{g}]} \cdot 100 \quad (4.16)$$

El $ECSA_{CO}$, por medio del CO stripping, viene dado por el mismo principio que para el $ECSA_H$, sólo que en este caso la carga que se integra es la correspondiente a la adsorción de una monocapa de CO sobre la superficie del catalizador (CO_{ad} , Ecuación 4.17).



Experimentalmente, se satura una solución ácida con CO durante varios minutos, luego se sumerge el electrodo de trabajo y se aplica un potencial en el cual el CO no es oxidado y se adsorbe CO por aproximadamente unos 20 min (para asegurar

que se cubra toda la superficie). Luego se purga el CO remanente de la solución con N_2 o Ar, finalmente se realiza un CV y se integra el pico correspondiente a la oxidación del CO adsorbido (Figura 4.25). Al igual que en el caso del hidrógeno la carga obtenida se corrige por la doble capa. El $ECSA_{CO}$ puede determinarse por medio de la Ecuación 4.18.

$$ECSA_{CO} [m^2 g^{-1}] = \frac{Q_{CO} [C]}{420 [\mu C cm^{-2}] \cdot W_{Pt} [g]} \cdot 100 \quad (4.18)$$

teniendo en cuenta que se requieren $420 \mu C cm^{-2}$ de Pt policristalino para oxidar una monocapa de CO adsorbido. Suponiendo que se genera una misma estructura de CO_{ad} sobre toda la superficie del catalizador. En una situación teórica, donde la superficie de un electrodo hipotético es cubierta completamente por una monocapa de CO_{ad} unido por puentes dobles, la Q_{CO} debería ser el doble que la Q_H [260].

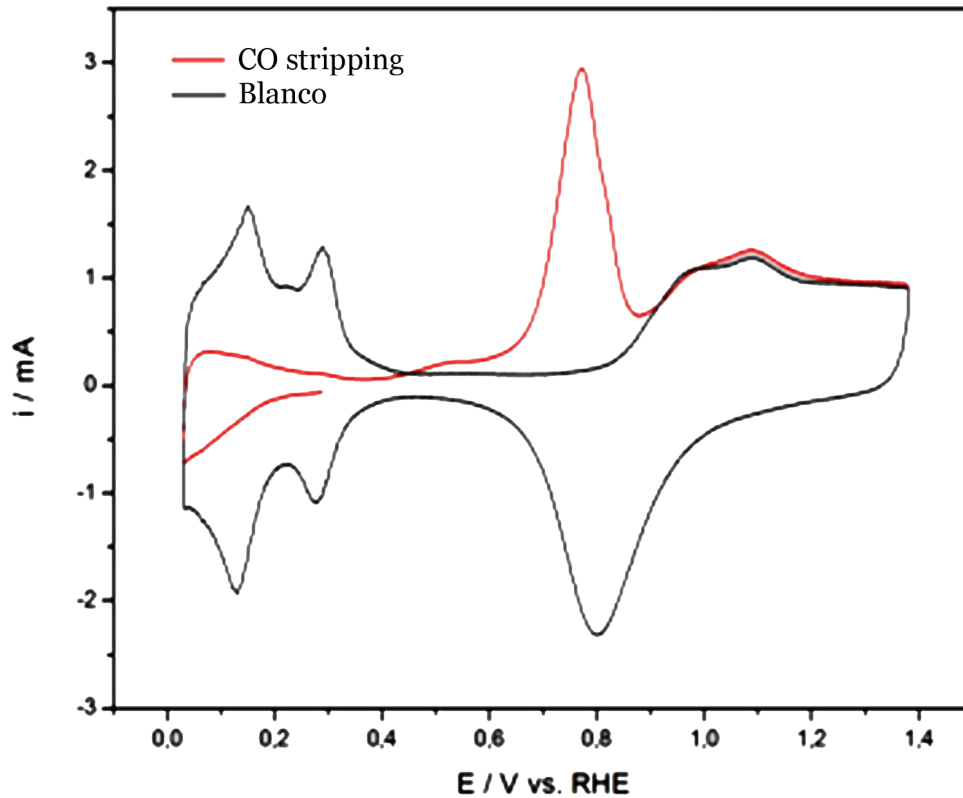


FIGURA 4.25: Determinación del $ECSA_{CO}$. Determinación de la carga correspondiente a la electrooxidación del CO adsorbido sobre la superficie de un electrodo de Pt en medio ácido

4.7. Técnicas de caracterización física

La caracterización física de los electrocatalizadores sintetizados es de gran importancia ya que ayuda, por ejemplo, a comprender el mecanismo de la electrocatalisis, permite evaluar su morfología y composición química, facilita la preparación de nuevos catalizadores con mejores comportamientos electroquímicos, entre otras valiosas contribuciones.

Las propiedades físicas de la materia están definidas en una forma u otra por los elementos presentes (tipos de átomos) y cómo estos elementos se encuentran unidos entre sí [261]. La caracterización física de los catalizadores busca determinar el tamaño y distribución de las partículas, la morfología y estructura cristalina, la composición y distribución de los elementos, los estados de oxidación de los componentes catalíticos, etc.

4.7.1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Las imágenes generadas en la microscopía electrónica son formadas mediante la colección de señales generadas por las interacciones electrón-muestra en los diferentes puntos a través de la muestra. La intensidad de la señal medida puede variar a través de la muestra debido a cambios en la microestructura local la forma y la orientación el cual altera el mecanismo de deformación de la señal y la colección.

Existe una variedad de mecanismos por el cual los electrones interactúan con la materia, los cuales pueden ser explorados por microscopía electrónica para generar un rango de señales que pueden ser recolectadas y utilizadas para formar una imagen de la muestra. Se puede distinguir los electrones como electrones primarios (PE), aquellos que impactan sobre la muestra, de los electrones secundarios (SE) que son los originados desde la muestra debido a la interacción con los electrones primarios (interacción electrón-materia). Los electrones primarios inciden sobre la muestra siguiendo una trayectoria individual a través de ésta. La interacción de los electrones primarios con los átomos y elementos ocasiona una dispersión que resulta en un cambio de dirección de los electrones de su trayectoria original. Cuando un haz de electrones impacta sobre una muestra, se emiten abundantes señales claves desde ella: electrones primarios dispersados, SE y rayos X (Figura 4.26a). Estas señales son fácil de coleccionar

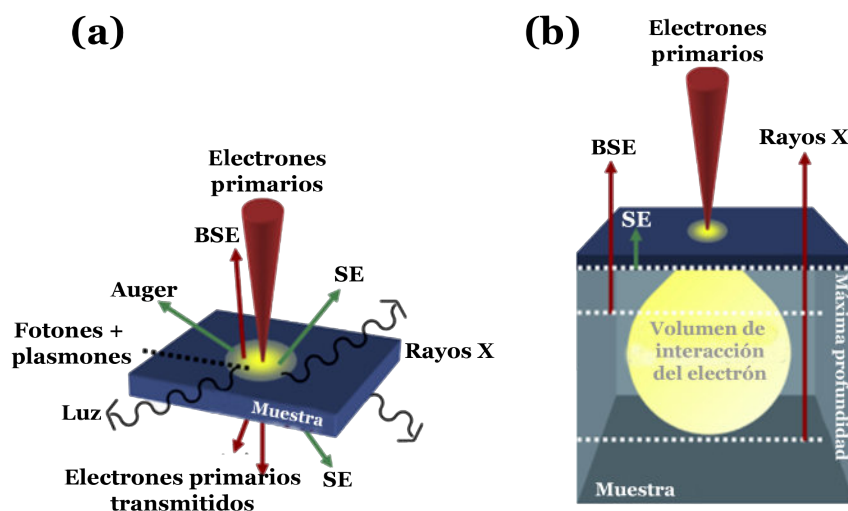


FIGURA 4.26: Microscopía electrónica. Interacción de los electrones primarios con la muestra. (a) señales útiles generadas de la interacción electrón-materia en una muestra delgada. (b) Absorción de SE, BSE y rayos X en muestras gruesas, por la dispersión inelástica dentro del volumen de interacción. Adaptado de [262].

y forman las bases de la mayoría de los estudios de caracterización microestructural por microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*).

La microscopía electrónica de barrido es una técnica para analizar la superficie de una muestra, que emplea energías de electrón entre 1 - 30 keV. En el SEM el haz de electrones es focalizado hacia un espacio puntual y es escaneado secuencialmente a través de la muestra Figura 4.27a. En cada punto las señales son emitidas desde la muestra y conectadas por el detector. La señal del detector es sincronizada con la localización conocida de la muestra y la intensidad de la señal es utilizada para modular el correspondiente pixel imagen. Las señales conectadas en serie son combinadas para formar una imagen donde la distribución de dimensiones/pixel dependen del patrón de escaneo elegido.

El SEM es una de las técnicas más versátiles para la evaluación de las características microestructurales de muestras sólidas. Presenta alta resolución (de 20 a 50 Å) y las imágenes tienen apariencia tridimensional, debido a la gran profundidad de foco (unas 100 - 1000 veces mayor que la de un microscopio óptico a la misma magnificación).

En la Figura 4.28 se muestra el *layout* de un SEM típico, donde se incluye la

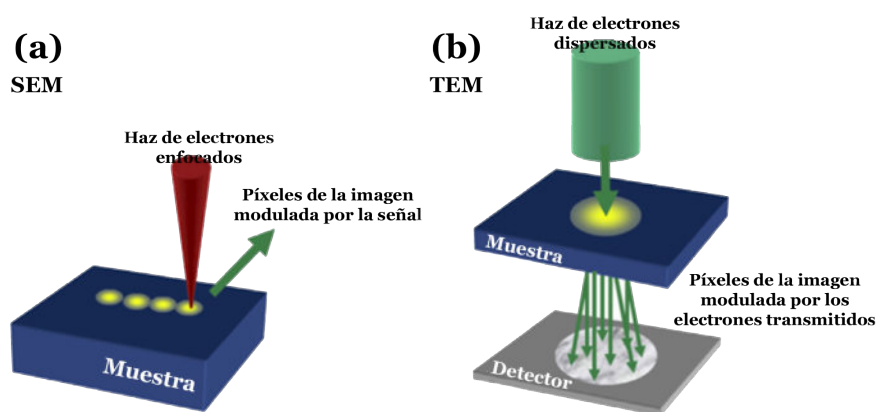


FIGURA 4.27: Representación de la metodología de generación de la imagen en SEM y TEM. (a) Colección en serie de los puntos de datos en SEM. (b) Adquisición paralela de imagen en TEM. Adaptado de [262].

fuelle y el acelerador de electrones, los lentes electromagnéticos para enfocar los electrones, la cámara de vacío donde se coloca la muestra y los detectores para conectar las señales emitidas desde la muestra.

El acelerador de electrones de un SEM típico acelera los electrones a través de un voltaje de aceleración de 1 - 30 kV. Para los análisis de rutina se suelen utilizar electrones de 15 - 30 keV y para reducir la penetración de los electrones en la muestra se suele reducir a electrones con 15 - 30 keV de energía obteniendo imágenes de mayor resolución. El SEM suele trabajar con bajo vacío ($0,1 - 10^{-4}$ Pa) en la cámara de muestra, pero puede requerirse alto vacío para muestras conductoras. En los ESEM (*environmental SEM*) se puede operar en vacío reducido (hasta 4 kPa) para evitar la evaporación de componentes de la muestra (por ejemplo pueden analizarse muestras con contenido de 100 % humedad relativa). Los SEM poseen porta muestras de hasta 3 - 20 cm de diámetro pudiendo colocar sólo una pequeña capa de material o realizar con ésta una pastilla compacta. La muestra suele ser adherida al porta muestra con cinta de carbón conductora, pintura de plata, etc. [262].

4.7.2. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (*TEM*, *Transmission Electron Microscopy*) es una de las técnicas más poderosas para la caracterización de materiales

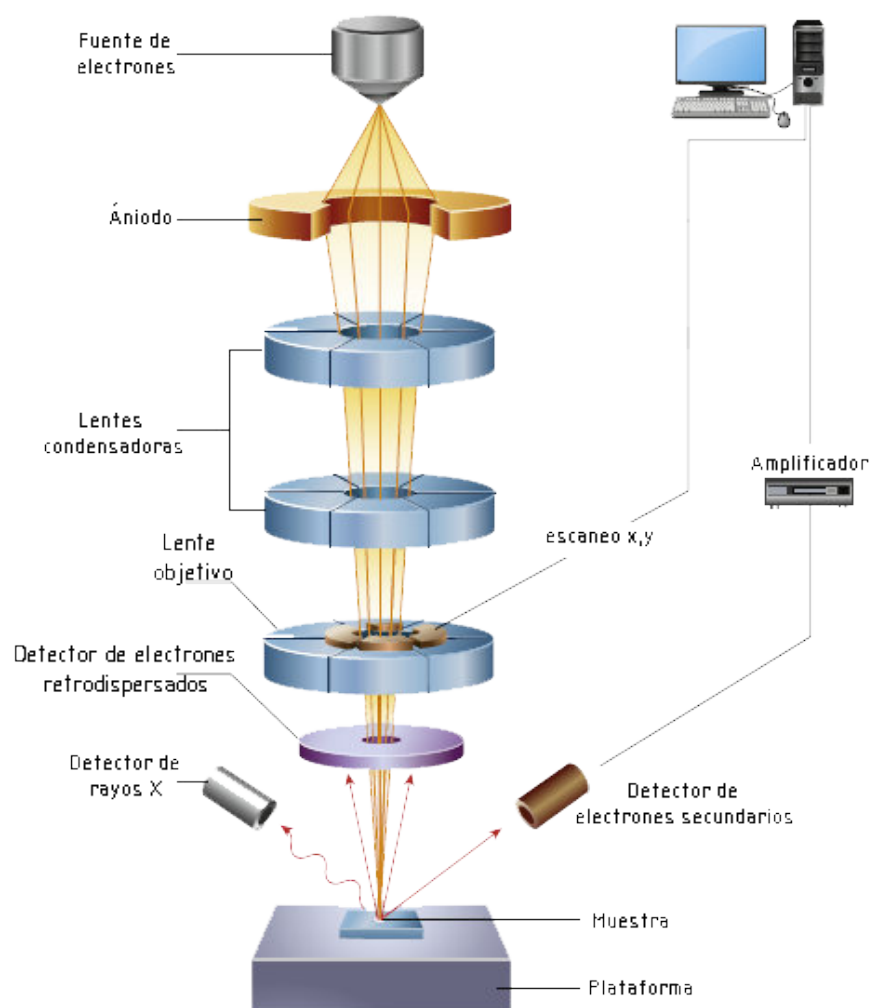


FIGURA 4.28: Diagrama esquemático de los componentes principales del microscopio SEM. Adaptado de [262].

de escala nanométrica. Esta técnica emplea un haz de electrones de alta energía (80 - 300 keV) lo que permite que atraviese la muestra de espesor nanométrico. Por medio de la interacción del haz de electrones, se puede recolectar información de la muestra relativas, por ejemplo, al tamaño, forma, cristalinidad, composición, mapeo elemental, entre otras. Debido a la pequeña longitud de onda de los electrones, el TEM es capaz de obtener imágenes de muestras a resoluciones hasta el nivel atómico.

El haz de electrones que emplea el TEM es producida por una fuente termoiónica o emisión de campo que controlado por medio de lentes electromagnéticos es dirigido hacia la muestra en una cámara de alto vacío. Los electrones que colisionan con la muestra sufren procesos elásticos e inelásticos. En los primeros, los electrones se dispersan sin pérdida de energía, mientras que en los inelásticos liberan parte de su energía a los electrones del material. Los electrones transmitidos a través de la muestra son enfocados por lentes y colectados en un detector paralelo para formar la imagen.

La Figura 4.29 muestra los componentes esenciales de un microscopio TEM incluyendo el acelerador de electrones, lentes electrostáticos para enfocar los electrones antes y después de la muestra y el sistema de detección de electrones transmitidos.

El acelerador de electrones en un TEM permite un voltaje de aceleración de 80 - 300 kV, entregando a los electrones la energía suficiente para atravesar 1 μm de espesor de material de muestra. En general suele utilizarse 200 - 300 keV en análisis de rutina, cuando la muestra contiene elementos muy livianos, como carbón, se debe reducir la aceleración para no dañar la muestra (<100 keV). Los microscopios TEM tienen mayor cantidad de lentes electromagnéticos que el SEM, dispuestos secuencialmente a lo largo de la dirección del haz de electrones. Los equipos TEM pueden tener muchas limitaciones en la geometría de la muestra, los contenedores de muestra generalmente están diseñados con un máximo de 3 mm de diámetro y para un espesor de muestra de hasta 200 μm en la dirección del haz de electrones. La preparación de la muestra es muy variada y puede ser un trabajo muy complejo sobre todo para obtener el espesor de muestra requerido para que los electrones pueden ser transmitidos a través de ella.

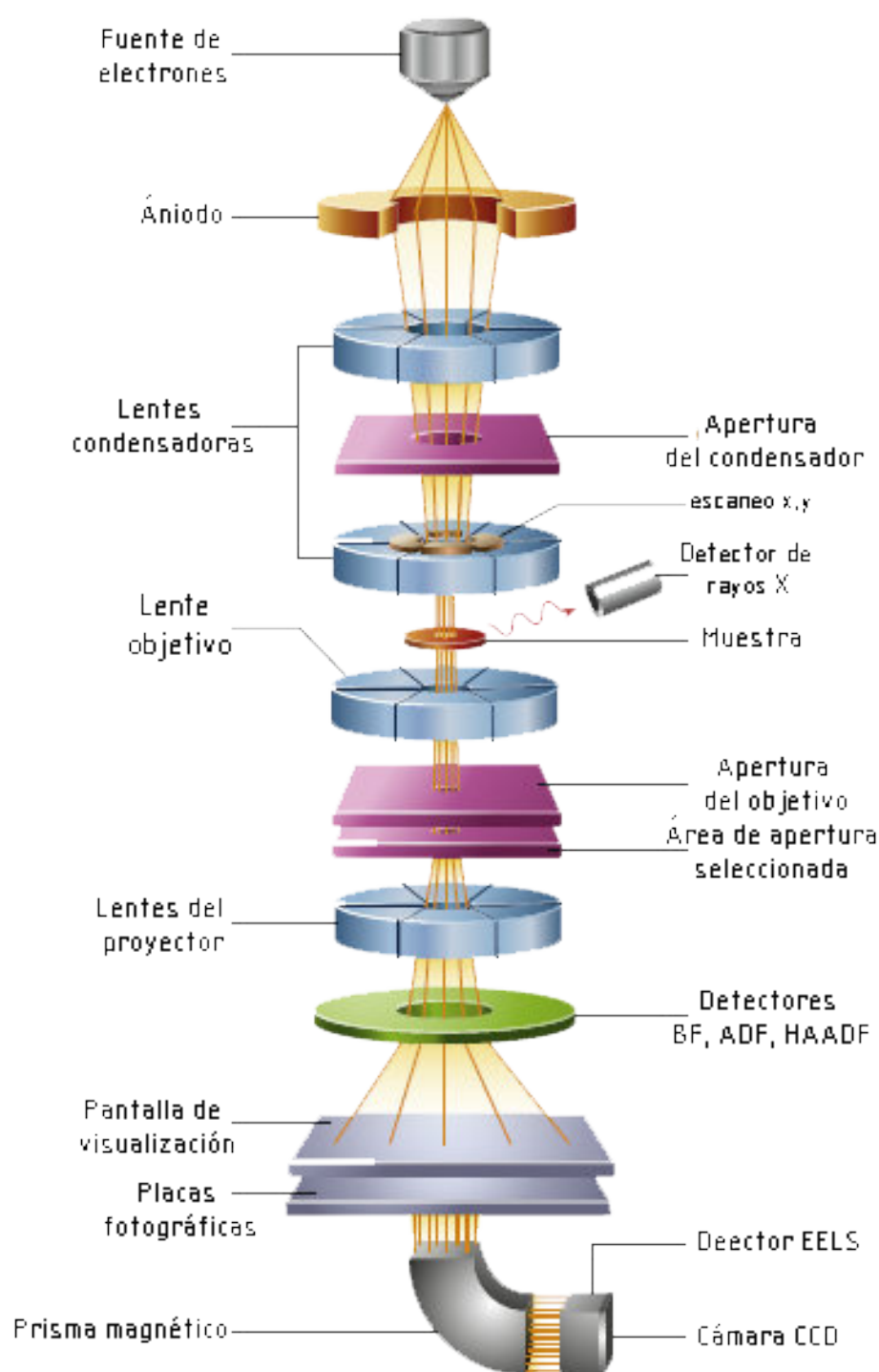


FIGURA 4.29: Diagrama esquemático de los componentes principales del microscopio TEM. Adaptado de [262].

4.7.3. Espectrometría de rayos X dispersivo en energías (EDS)

La espectrometría de rayos X dispersivo en energías (*EDS*, *Energy Dispersive Spectrometer* o *EDX*, *Energy-dispersive X-ray*) es una técnica que permite obtener de forma rápida y confiable información acerca de la composición elemental de una muestra sólida.

Generalmente los microscopios electrónicos tienen acoplado un detector *EDX* que aprovechando la fuente de electrones del microscopio bombardean la muestra con electrones primarios y con el *EDX* recolectan información acerca de la energía disipada de rayos X.

Los rayos X son generados principalmente por dos mecanismos de dispersión inelásticos por la interacción de los electrones primarios con la muestra. Los *Bremsstrahlung*¹ *X-rays* (radiación de frenado) que son producida por la desaceleración de los electrones primarios al pasar a través de los átomos de la muestra. Por otro lado, los rayos X característicos que son producidos cuando los electrones primarios impactan los átomos de la muestra y un electrón sale de un átomo, y la subsecuente transición de un segundo electrón entre los estados de energía hace que se genere un rayo X de energía específica (la diferencia en los niveles de energía) (Figura 4.30a). Estos rayos X de energía específica pueden ser atribuidos directamente a un elemento específico en la muestra que lo generó, pudiendo ser usados para análisis químico (Figura 4.30b). Los rayos X son abundantes y emitidos en todas las direcciones. El detector de rayos X es colocado dentro de la cámara en la línea de visión de la muestra, tal como se muestra en las Figuras 4.28 en un SEM y Figura 4.29 en el TEM. El detector EDS es básicamente un chip semiconductor que convierte los rayos X individuales a pares electrón-hueco, que luego forman una corriente electrónica. La señal electrónica generada es proporcional a la energía de los rayos X colectados. De este modo, con la recolección de unos pocos minutos, el detector puede contar el número de rayos X de cierta energía específica detectados en una localización determinada de la muestra. Al contar el número de rayos X que alcanzan el detector con diferentes energías se puede generar un espectro de energía dispersiva de rayos X (Figura 4.30b). Los picos rayos X característicos son vinculados a elementos específicos comparando su energía con estándares elementales.

¹ del alemán *bremsen* (frenar) y *Strahlung* (radiación): radiación de frenado

La espectroscopia EDS acoplada al microscopio SEM es utilizada ampliamente como un análisis químico no-destructivo en la ciencia de los materiales. Con el avance en la instrumentación computarizada, se puede ahora realizar mapeos de rayos X, obteniendo una distribución de los elementos por toda la muestra [262].

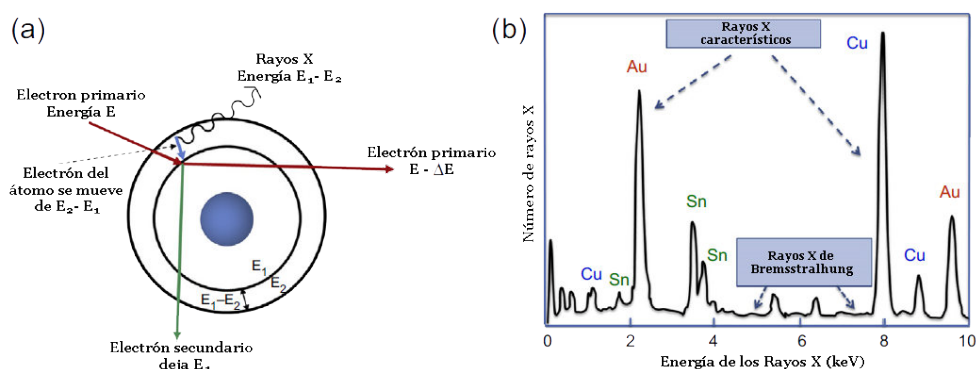


FIGURA 4.30: Espectroscopia EDS. Emisión inducida de electrones de rayo X. (a) Generación característica de rayos X. (B) Esquema de un espectro de EDS exhibiendo un gran numero de rayos X característicos a energías específicas. Adaptado de [262].

4.7.4. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos X (XPS, *X-ray photoelectron spectroscopy*), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA - *Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) es la técnica más utilizada de la espectroscopia electrónica (aquellas que analizan las emisiones electrónicas) para determinar la composición elemental y o de especies en la superficie (capa externa de $\sim 1 - 10$ nm) de sustratos sólidos [261]. Esto es importante ya que la electrocatálisis es un proceso de superficie.

La superficie (o capa superficial) de un sólido puede ser definida como la región que determina como el sólido interactúa con el ambiente circundante [261]. Aplicando la definición anterior, una superficie puede abarcar como mínimo una capa atómica (0,1 - 0,3 nm) hasta cientos de capas atómicas (100 nm o más) dependiendo del material, su ambiente y la propiedad de interés. La Figura 4.31 representa esquemáticamente una partícula micrométrica con diferentes magnificaciones hasta llegar a su superficie.

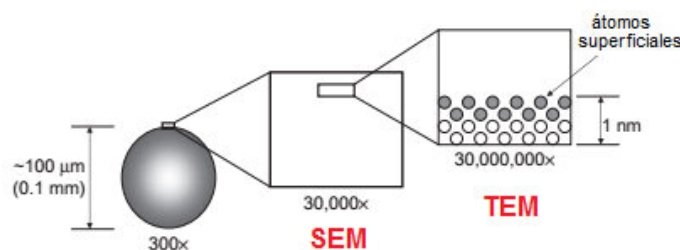


FIGURA 4.31: Representación de una partícula microscópica en diferentes magnificaciones hasta llegar a su superficie. Adaptado de [261]

En su forma más simple, la generación de fotoelectrones es un proceso de un único paso en el que un electrón inicialmente unido a un átomo o ion es liberado por un fotón (Figura 4.32). Debido a que los fotones no poseen masa ni carga estos son aniquilados durante la interacción fotón-electrón transfiriendo completamente toda la energía que se produce. La energía cinética remanente en los electrones emitidos es medida cuantitativamente, lo cual es útil debido a que es de naturaleza discreta y es una función la energía de enlace electrónica (BE *Binding Energy*), que a su vez también lo es del elemento y del ambiente circundante específico.

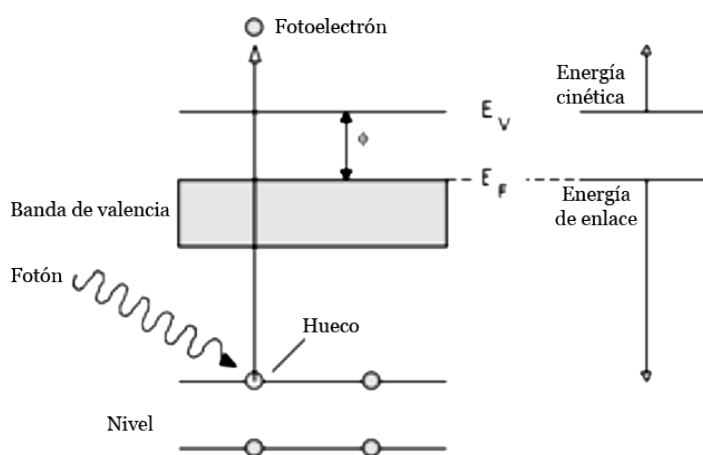


FIGURA 4.32: XPS: esquematización del proceso de fotoemisión. Adaptado de [263]

En la Figura 4.33 se muestra de forma esquemática un equipo de XPS con los tres modos más comunes de formato de datos: espectro de energía, imagen espacial y perfil de profundidad. Los análisis cuantitativos usualmente se llevan a cabo por medio de un espectro de energía sobre todas las energías accesibles y luego se concentra en una señal fotoelectrónica en particular. De esta manera, se asegura que todos los elementos son tomados en cuenta durante la cuantificación y que los datos

son colectados de una manera eficaz en el tiempo. Para construir los espectros de energía se usan los BE que derivan de la energía cinética de los electrones emitidos que cuantifica el XPS.

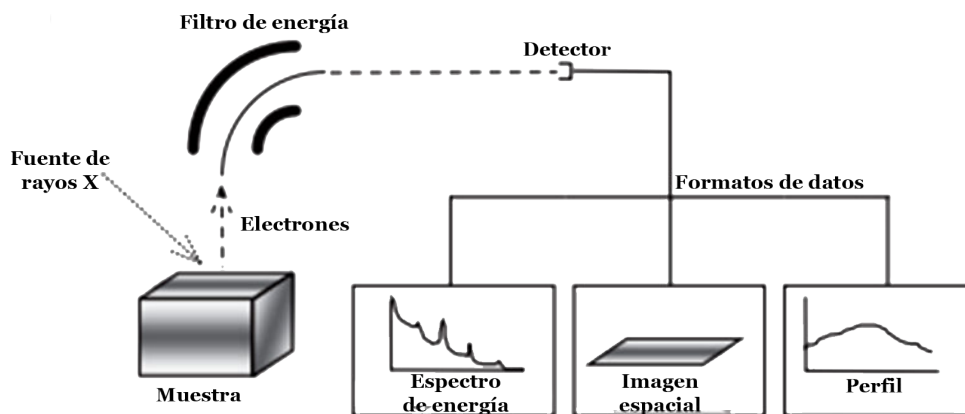


FIGURA 4.33: Componentes esenciales de un equipo de XPS junto a los diferentes formatos de datos. Adaptado de [261].

Las habilidades que hacen al XPS una técnica tan ampliamente utilizada en la caracterización superficial es la posibilidad identificar y cuantificar la composición elemental de las capas más superficiales de 10 nm o menos de cualquier sólido para todos los elementos detectables desde Li a U. Además, permite revelar el ambiente químico circundante en el que se encuentra un elemento en particular, esto es, por ejemplo, si un elemento se encuentra en estado metálico oxidado. Otra característica importante es que la preparación de las muestras es mínima y muy sencilla.

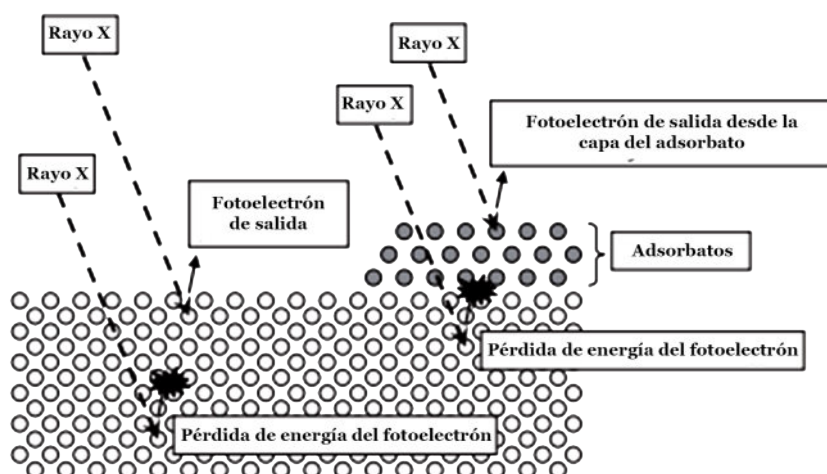


FIGURA 4.34: XPS: interferencia por adsorbato. Esquematización del proceso de fotoemisión desde un material sólido y una capa de adsorbato superficial. Adaptado de [261].

Otras técnicas, como el EDS (sobre todo combinada con SEM) son también efectivas para definir la composición elemental de un sólido, sin embargo, no es considerada una técnica superficial analítica verdadera al menos en el sentido estricto de que provee concentraciones elementales promedio en una profundidad que se extiende \sim a 1 μm o más por debajo de la superficie. Esta diferencia en profundidad es muy importante ya que casi toda la química de superficie que tiene lugar en los diferentes tipos de materia está impuesta por la composición química, la especiación², y/o la estructura electrónica presente sobre las capas atómicas más superficiales del sólido, que pueden diferir sustancialmente de aquellas por debajo de 1 nm o más de la superficie.

Existen dos parámetros por los cuales el XPS puede identificar y cuantificar la composición elemental y la especiación presentes sobre la superficie de un sólido, siempre que el elemento se encuentra en concentraciones superiores al 0,05 %_{at}. Estos son:

- Especificidad superficial o la habilidad de separar la señal desde la región superficial relativa de aquella región subyacente.
- Sensibilidad o la habilidad de detectar la señal de interés dada la restricción del volumen reducido desde el cual es emanada.

Debido a que las señales discretas provienen sólo de la región superficial, la presencia de adsorbato en la capa superficial puede aplacar la señal, reduciendo la sensibilidad del XPS (Figura 4.34).

² Speciation: distribution of an element amongst defined chemical species in a system (IUPAC [264]) as “the distribution of an element amongst defined chemical species in a system”. Es como los elementos se encuentran unidos con otros. Por ejemplo, un elemento metálico, M, puede estar como tal (M^0 , estado de oxidación cero) o formando óxidos ($Mx+$). En el primer caso, los átomos de M estarán unidos a otros átomos iguales, mientras que en el segundo caso los átomos de M también estarán unidos a átomos de oxígeno.

Capítulo 5

Reacción de Oxidación de Metanol (MOR)

5.1. Introducción

El ánodo de la DMFC es alimentado directamente con metanol, sin reformado de combustible previo, donde se oxida para generar dióxido de carbono, 6 electrones y 6 protones por molécula. La oxidación de metanol (Ecuación 5.1) podría parecer una reacción muy simple, pero debido a que se lleva a cabo en un proceso de multietapa, existen diversos caminos de reacción. Además, la MOR genera una serie de intermediarios de reacción, que pueden presentarse en solución o quedar fuertemente adsorbidos sobre la superficie del catalizador, envenenando los sitios activos e interrumpiendo la reacción. El catalizador con mayor actividad catalítica para la MOR es el Pt, pero lamentablemente es poco tolerante al CO y se envenena muy fácilmente. La combinación de PtRu/C es, en la actualidad, la mejor alternativa para ser utilizado como ánodo de la DMFC.



El interés en utilizar metanol como combustible en la celda de combustible es que posee una densidad energética más elevada que el H_2 ($4,82 \text{ kWh } l^{-1}$, $6,1 \text{ kWh } kg^{-1}$). Además, por ser un líquido no presenta las desventajas del H_2 en cuanto al almacenamiento, transporte y manipulación.

Existen diferentes formas de alimentación del ánodo, en cuanto al modo puede ser activo o pasivo (con o sin dispositivo forzador de flujo). A su vez, el metanol puede ingresar como líquido (desde soluciones acuosas muy diluidas hasta casi puro) o en estado de vapor.

5.2. Mecanismo de reacción

Como se explicó en el apartado anterior, debido a la complejidad de la reacción, el sobrepotencial anódico es relativamente alto (0,3 - 0,5 V), por lo tanto, se requieren catalizadores que minimicen las pérdidas por activación en el ánodo.

Desafortunadamente, la complejidad de la reacción de electrooxidación de metanol sobre la superficie de un catalizador como, por ejemplo, platino, presenta muchos intermediarios posibles y muchas etapas de reacción que compiten entre sí [265]. Esto hace muy difícil su comprensión y la necesidad de desarrollar potenciales mecanismos de reacción muy complejos, por ello desde hace ya varios años se han planteado diversos mecanismos que intentan explicar las etapas que se presentan desde que se absorbe el metanol sobre la superficie del catalizador hasta que se obtiene, si se lleva a cabo la oxidación completa, dióxido de carbono como producto final. Se ha sugerido, por ejemplo, que es posible un camino de reacción directo sobre Pt, [266, 267, 268, 269, 270], en el cual en las diferentes etapas de reacción no se ve involucrada la presencia de CO como intermediario y el metanol se oxida directamente a CO₂. En un mecanismo indirecto, por lo contrario, para la obtención de CO₂ la reacción se lleva a cabo por la vía de CO como intermediario (Figura 5.1).

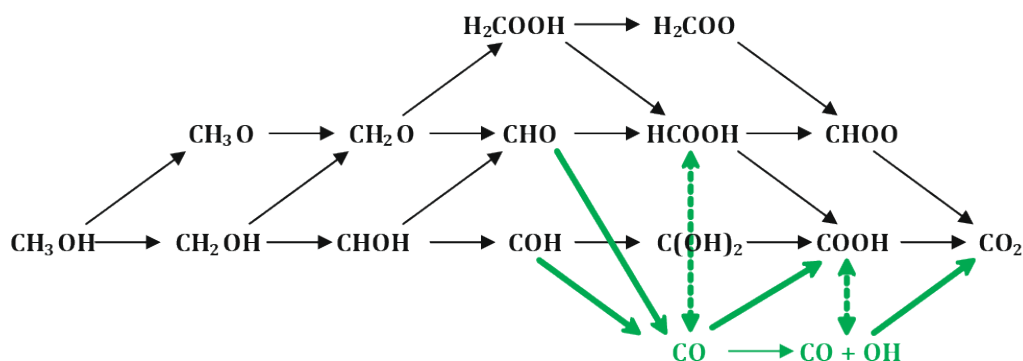
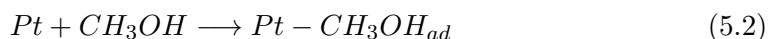


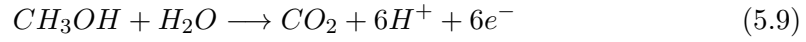
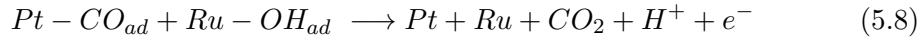
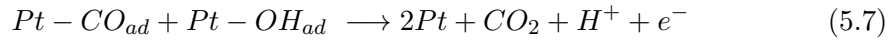
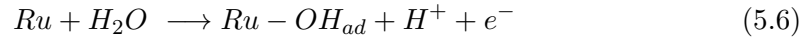
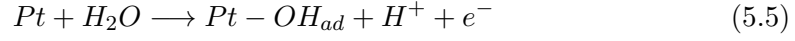
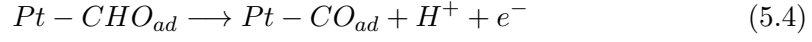
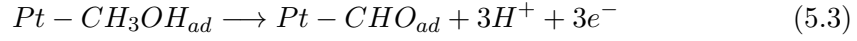
FIGURA 5.1: Mecanismo de la reacción de oxidación de metanol (MOR). Adaptado de [271]

La primera etapa en el mecanismo de reacción es la activación de la molécula de metanol, la cual puede tener lugar por la liberación de hidrógeno tanto del carbón como de los átomos de oxígeno. Otros pasos de liberación de hidrógeno pueden crear formaldehído o hidroximetileno (CHOH), seguido por formilo o COH. En el mecanismo directo, en lugar de eliminar el hidrógeno final de COH o CHO para formar CO, se elimina un protón / par de electrones de una molécula de agua, y el grupo OH resultante se une a las especies carbonosas para formar una especie di-oxigenada (dihidroxicarbeno (C(OH)₂) o ácido fórmico (HCOOH)). A esta adición de oxidrilo le sigue la deshidrogenación a formiato (HCOO) o carboxilo (COOH), con posterior deshidrogenación al producto final. Una ruta directa alternativa puede ser la extracción de un par de protones / electrones del agua y la adición del oxidrilo resultante a formaldehído, para formar H₂COOH, que luego puede deshidrogenarse a ácido fórmico o dioximetileno (H₂COO). El dioximetileno puede luego deshidrogenarse a formiato para finalmente generar CO₂. En el mecanismo indirecto, por otro lado, CHO o COH se deshidrogenan directamente a CO. El agua se disocia separadamente en la superficie para formar OH, y luego las dos especies adsorbidas sobre la superficie reaccionan entre ellas para formar CO_{2(g)} de forma análoga a la *water-gas shift reaction (WGS)*¹ [272, 273, 274, 275].

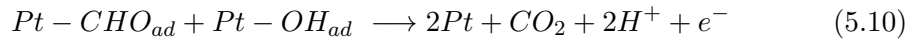
Se ha demostrado que catalizadores en base Pt y Ru han mejorado la actividad catalítica [276]. La contribución de Ru en el catalizador puede ser explicada por la teoría bifuncional de la electrocatálisis desarrollada por Watanabe y Motoo [277], por el cual el Pt activa la quimisorción de metanol de CH₃OH a CO, y el Ru activa y disocia las moléculas de agua (a menores potenciales que el Pt) conduciendo a la adsorción de especies oxidrilos (OH_{ad}). La reacción de oxidación superficial entre los OH y CO adsorbidos es la etapa limitante de la reacción. Considerando que la reacción transcurre por medio de la adsorción de CHO_{ad}, el mecanismo de reacción puede ser descrito por las Ecuaciones 5.2 a 5.9 [278]:



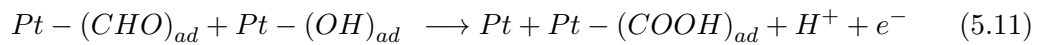
¹Reacción de desplazamiento de gas de agua. Es la reacción de monóxido de carbono con agua para dar dióxido de carbono e hidrógeno (la mezcla CO₂ y H₂ es conocida como gas de agua) $CO + H_2O \rightleftharpoons CO_2 + H_2$

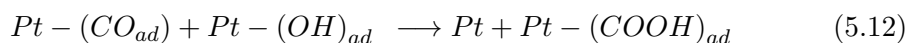


Una etapa alternativa a la formación de venenos (5.4) es la oxidación directa de especies CHO_{ad} con especies OH_{ad} provenientes de la disociación de agua (5.5), de acuerdo a la siguiente reacción (Ecuación 5.10):

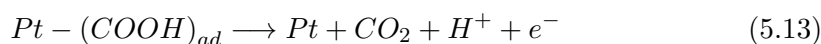


También pueden ocurrir reacciones superficiales paralelas (Ecuaciones 5.11 y 5.12), generando formiato adsorbido





Luego, puede continuar la oxidación para generar CO_2 (5.13):



Este mecanismo de reacción toma en cuenta la formación de todos los productos que fueron detectados mediante espectroscopia de reflectancia infrarroja [276] y líquidos o gases detectados por cromatografía [279]: formaldehído (5.3), ácido fórmico (5.11 y 5.12) y CO_2 (5.7, 5.8, 5.10 o 5.13).

Sobre Pt puro, la etapa 5.4 es favorecida termodinámicamente y por ende la formación de CO_{ad} es un proceso rápido incluso a bajos potenciales. Por ello, el cubrimiento de CO_{ad} es alto y explica el fenómeno de envenenamiento que ocurre en los electrodos de Pt. Este veneno puede ser removido sólo a potenciales en los que se forman especies oxigenadas sobre la superficie del electrodo (por medio de las vías 5.7 o 5.8). En Pt la adsorción de especies oxigenadas ocurre a potenciales $>0,6$ V [280]. Las especies OH_{ad} se forman sobre Ru (Figura 5.2), Sn y otros metales a potenciales muy inferiores al del platino [281, 282, 283, 284], en el caso del Ru $\sim 0,3$ V.

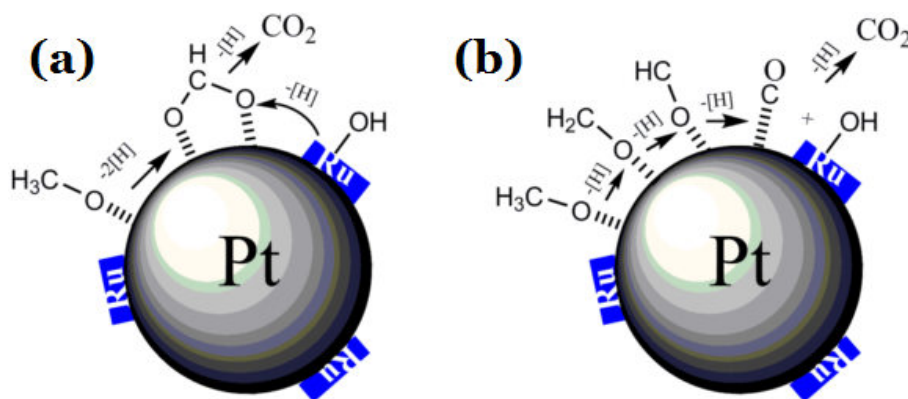


FIGURA 5.2: Electrooxidación de metanol sobre PtRu. (a) camino directo sin formación de CO a través de *formiato*. (b) vía indirecta de CO a CO_2 . Adaptado de [285]

5.3. Catalizadores Anódicos - estado del arte

El potencial termodinámico de la reacción anódica es 0,02 V, muy cercano al potencial termodinámico de la oxidación de hidrógeno. Sin embargo, el potencial obtenido actualmente con los materiales anódicos, para la MOR, más avanzados en base Pt no es $<0,3$ V.

En el proceso de oxidación de metanol, sobre Pt puro, la adsorción de CO (intermediario de reacción) envenena el catalizador hasta en un 90 % de sus sitios activos, disminuyendo la cinética de la reacción [286, 287]. Es por ello que, como una estrategia para mitigar este problema, se suele combinarse al Pt con otros metales más oxofílicos capaces de adsorber grupos OH a potenciales bajos para facilitar la oxidación completa, liberando los sitios activos que poseen CO.

La composición del catalizador tiene un rol muy importante en la actividad catalítica. En los últimos años, se han desarrollado una gran cantidad de catalizadores con diferentes composiciones para ser utilizados como material anódico en la electrooxidación de metanol [288, 289, 290, 291, 292, 293].

La actividad catalítica de un catalizador tiene una gran dependencia del método de síntesis utilizado para su preparación. Es por ello que, un catalizador con una composición específica que se supone debería tener un buen rendimiento, sintetizado por diferentes métodos y bajo ciertas condiciones, cuando es utilizado en una celda de combustible puede no presentar un buen desempeño.

La combinación de otros metales con platino puede mejorar la actividad del catalizador por dos mecanismos [104]:

1. EFECTO BIFUNCIONAL; donde el segundo metal es más oxofílico, lo que generará especies oxigenadas a partir del agua a potenciales más bajos; de esta forma se disminuye el potencial de operación del ánodo.
2. EFECTO INTRÍNSECO; donde el segundo metal puede disminuir la densidad electrónica de la banda 5d de platino, debilitando la fuerza de adsorción de las especies que envenenan los sitios activos, logrando de este modo que se oxide más fácilmente.

El catalizador PtRu posee una buena actividad y estabilidad para la MOR. Existe un consenso bastante generalizado de que el PtRu (1:1) es el mejor material catalítico para ser usado como ánodo de la DMFC [286, 287, 294, 295, 296]. El Ru adsorbe OH a potenciales muy bajos, por lo tanto, es capaz de proveer los OH necesarios para reaccionar con el CO adsorbido sobre el Pt para generar CO_2 y H^+ removiendo el veneno de los sitios activos y regenerando el catalizador para que la reacción pueda continuar con metanol fresco [296, 297, 298].

Sin embargo, se siguen desarrollando nuevos electrocatalizadores con mejoras en la actividad catalítica, la estabilidad, durabilidad, resistencia al envenenamiento, etc. La figura 5.3 muestra el potencial mínimo, (*onset*), requerido para oxidar de forma directa e indirecta el metanol sobre diferentes catalizadores. Por ejemplo, se han probado combinaciones binarias de Pt con Co y Ni que reportaron altas densidades de corriente, menor costo y buen comportamiento electroquímico [299]; sin embargo, la actividad másica no resultó buena [300]. Existen varios estudios de catalizadores sin contenido de Ru ya que éste tiende a disolverse cuando la celda se encuentra en operación [301]. Se evaluaron catalizadores de Pt con Ni y Cr en combinaciones binarias y ternarias encontrando que el $\text{Pt}_{28}\text{Ni}_{36}\text{Cr}_{36}/\text{C}$ tiene la mejor actividad másica para la MOR [301]. Se han evaluado combinaciones de Pt con Cu y otros metales de transición y la influencia de sus óxidos en la composición catalítica.

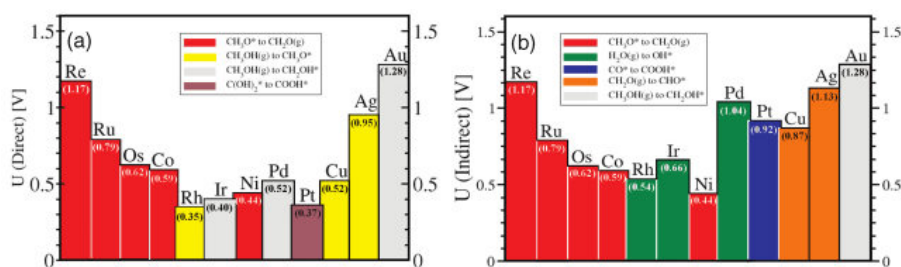


FIGURA 5.3: Mínimo potencial necesario para la MOR sobre la superficie de varios metales. (a) para asegurar que todas las etapas de la reacción ocurran por el *mecanismo directo*. (b) para asegurar que todas las etapas de la reacción ocurran por el *mecanismo indirecto*.

Adaptado de [302]

También se han probado numerosos catalizadores para la MOR sin contenido de Pt en su formulación, una alternativa interesante desde el punto de vista económico, pero con la desventaja de la inestabilidad de estos materiales cuando operan en medio ácido [303]. Recientemente, Alexer et al. [304] publicaron una revisión de

diversos materiales con cierta potencialidad para sustituir al Pt, basados principalmente en metales de transición como carburos metálicos, óxidos y aleaciones. Como, por ejemplo, MoCo [305], dióxido de titanio, que en combinación con Pt mejoran la tolerancia al CO [306]. Se han probado óxidos de manganeso como material anódico y además se han combinado con metales de transición tales como Fe, Ni y Ru [307] encontrando que la combinación con Fe es la que posee mejor actividad frente a la MOR.

Se han probado una variedad de metales nobles (Ru, Ir, Os, Pd, etc) como potenciales alternativas de Pt en combinación con otros metales de transición (Co, Fe, Ni, etc). Uno de los que posee mayor actividad para la MOR es el Pd con Ni con grandes contenidos de metal noble. También se ha probado combinar al Pt con otros metales nobles obteniéndose buenos resultados [308, 309].

En la actualidad, el PtRu sigue siendo el material anódico que se emplea a nivel comercial en la DMFC, a pesar de los grandes esfuerzos que aún se siguen realizando para encontrar una alternativa más estable y con mejores prestaciones electroquímicas.

5.4. Síntesis

Los electrocatalizadores para la MOR fueron sintetizados por un método de impregnación modificado [310], asistido por ultrasonido (Figura 5.4). Como material anódico, se sintetizaron, nanopartículas en base Pt bi y trimetálicas del tipo PtM y PtMN con (M=Cu y N=Ru) soportados en Vulcan[®] con una carga de 40 % en metales. Todo el procedimiento se llevó a cabo a temperatura ambiente. Se utilizó borohidruro de sodio (NaBH₄) como agente reductor y etilenglicol como disolvente, surfactante y agente reductor débil auxiliar. Como precursor de Pt se utilizó ácido hexacloroplatínico (H₂PtCl₆), para el caso de Ru cloruro de rutenio (RuCl₃) y para el Cu sulfato de cobre (CuSO₄). Los catalizadores sintetizados fueron soportados sobre un material carbonoso grafitizado conductor eléctrico y de gran área superficial (Vulcan XR-72[®] de Cabot, ver Anexo A). Todos los reactivos empleados en la síntesis son de calidad pro análisis. El proceso de síntesis se lleva a cabo bajo atmósfera controlada de N₂ y aplicando ultrasonido durante todo el proceso.

El procedimiento comienza pesando cantidades necesarias de los precursores metálicos y el soporte de carbón (Vulcan[®]). Posteriormente, cada uno de ellos son mezclados separadamente en etilenglicol y son desoxigenados por varios minutos mediante el burbujeo con N₂ de alta pureza. Se coloca, en un balón de síntesis, el dispersado de Vulcan[®] en etilenglicol y se ajusta el pH a 10 mediante el agregado de hidróxido de amonio (NH₄OH), se agita durante unos minutos. Luego, se agrega primero una pequeña cantidad de la solución del precursor de Pt y posteriormente un pequeño volumen de NaBH₄, para favorecer la creación de núcleos donde comenzarán a crecer las nanopartículas deseadas. Posteriormente, se agrega el resto de los precursores y el remanente de Pt y NaBH₄. Se deja reaccionar durante dos horas. Finalmente, se filtra y el sólido obtenido es lavado varias veces con agua MilliQ y secado en estufa.

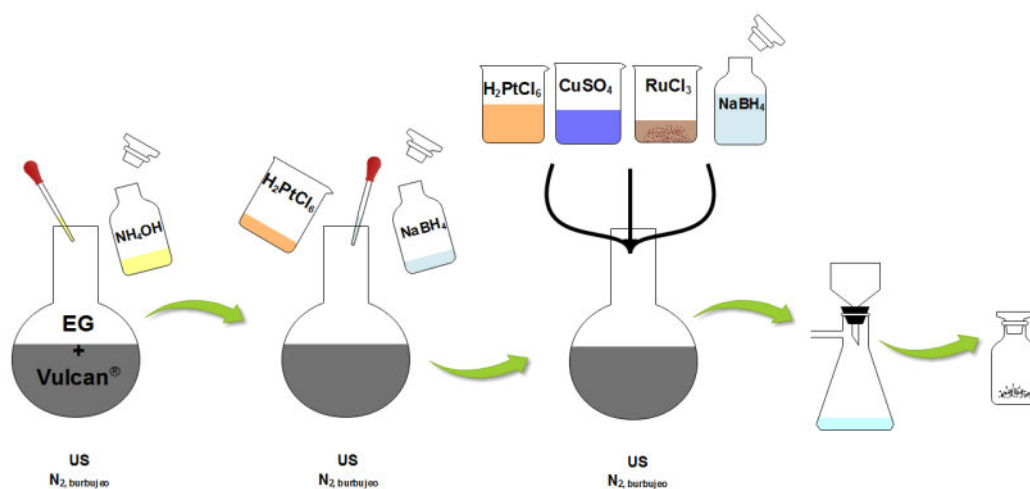


FIGURA 5.4: Representación esquemática de la síntesis de los materiales para el ánodo de la DMFC. Síntesis de PtCuRu/C.

Los materiales obtenidos por el procedimiento antes descrito fueron denominados PtCu/C y PtCuRu/C.

Adicionalmente, una porción del material sintetizado se lo sometió a un tratamiento post-síntesis de *leaching* para lograr nanopartículas ricas en Pt sobre la superficie. El procedimiento consiste en oxidar y disolver los elementos menos nobles, que se encuentren en la región más externa del catalizador, al ponerlo en contacto con una solución ácida (Figura 5.5).

El *leaching* fue realizado con una solución acuosa de ácido sulfúrico (H₂SO₄ 4 M), el cual se colocó en un recipiente junto al catalizador a tratar. Se sometió a

ultrasonido durante 5 días. Todo el procedimiento fue llevado a cabo en presencia de O_2 para facilitar la oxidación y disolución del Cu de la superficie de las nanopartículas. Una vez finalizado el procedimiento, se filtró y el material sólido obtenido se lavó sucesivamente con agua MilliQ y se secó en estufa. Estos materiales fueron denominados PtCu/C-le y PtCuRu/C-le.

La actividad electrocatalítica de los materiales sintetizados fue contrastada con catalizadores comerciales de Pt/C y PtRu/C.

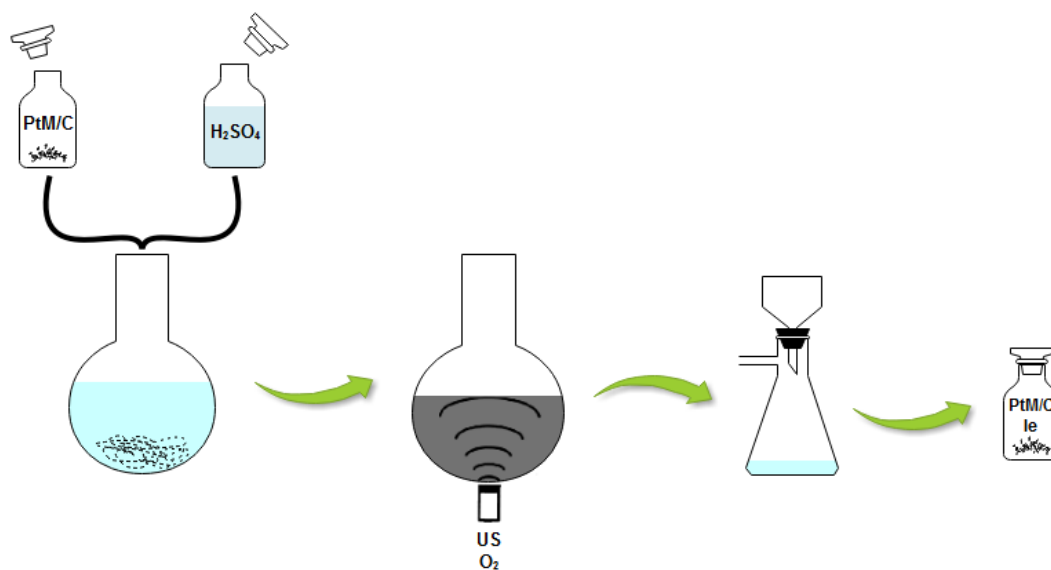


FIGURA 5.5: Representación esquemática del proceso post-síntesis de *leaching*. Ejemplificación con un catalizador genérico (PtM/C).

Para la disolución de Cu se utiliza, generalmente, una solución de ácido nítrico (HNO_3) pero esta reacción es muy rápida; sin embargo, empleando una solución acuosa de H_2SO_4 en un medio que contiene O_2 , el Cu es oxidado y estos óxidos son disueltos por la solución ácida [311, 312].

5.5. Caracterización física

Los catalizadores para la MOR sintetizados en este trabajo de investigación fueron analizados por espectrometría de rayos X dispersivo en energías (EDS) para determinar su composición global. Los cálculos del rango del electrón de la técnica de EDS con el voltaje de aceleración empleado ($E_0 = 20$ kV) para el estudio de estas muestras, indican que las señales analizadas por el detector provienen de la interacción

con todo el conjunto de átomos que constituyen las nanopartículas. Los cálculos para PtCu/C y PtCuRu/C arrojaron valores de rango de electrón de $8,58 \mu\text{m}$ y $8,61 \mu\text{m}$, respectivamente. Las mediciones, para cada catalizador, se realizaron en diferentes áreas de las muestras y los resultados fueron promediados para obtener un valor más representativo de la composición del material.

Con los resultados obtenidos del análisis por EDS de las muestras, se pudo verificar que el método de síntesis es muy adecuado para la obtención de estos catalizadores, ya que la composición del material se encuentra en total concordancia con los valores nominales proyectados en la síntesis.

La composición porcentual en átomos determinada por EDS es tabulada junto a la composición nominal de cada catalizador en la Tabla 5.1. Adicionalmente se determinó la composición química superficial de las muestras mediante el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Estos resultados también son tabulados junto a la composición nominal y la determinada por EDS en la tabla anterior (Tabla 5.1) para facilitar la comparación entre éstas. Se puede apreciar, para los catalizadores PtCu/C y PtCuRu/C, que el porcentaje atómico correspondiente al Pt, en cada una de las muestras, es mayor que el obtenido por EDS, indicando que la composición de cada nanopartícula no es homogénea. La región más externa de las nanopartículas se encuentra enriquecidas de Pt, mientras que el Cu se encuentra en mayor medida en el núcleo, sugiriendo una estructura de las nanopartículas del tipo core-shell. En las muestras que fueron sometidas a *leaching*, este proceso post-síntesis, produjo nanopartículas aún más enriquecidas en Pt en la región superficial de éstas.

El análisis por EDS también permitió corroborar que el método post-síntesis de *leaching* fue realizado exitosamente. Se comprobó que luego de tratar las muestras PtCu/C y PtCuRu/C con una solución ácida, en presencia de oxígeno y con agitación por ultrasonido, gran parte del Cu de los catalizadores había sido eliminado, mientras que el Pt y el Ru (en PtCuRu/C) no se habían disuelto. Se puede observar en la Figura 5.6, mediante la superposición de los espectros EDS de los catalizadores PtCu/C y PtCu/C-le, que los picos correspondientes al Cu (Cu_K y Cu_L) se redujeron considerablemente en el catalizador PtCu/C-le producto de la disolución del Cu durante el proceso de *leaching*. El pico correspondiente al Pt (Pt_M) en ambas muestras son similares, demostrando que este metal noble no ha sido disuelto del catalizador en

CUADRO 5.1: Composición atómica porcentual de los catalizadores sintetizados

		Pt	Cu	Ru
PtCu	<i>nominal</i>	14	86	-
	<i>EDS</i>	16	84	-
	<i>XPS</i>	50	50	-
PtCu-le	<i>nominal</i>	14	86	-
	<i>EDS</i>	76	24	-
	<i>XPS</i>	92	8	-
PtCuRu	<i>nominal</i>	13	75	13
	<i>EDS</i>	13	75	11
	<i>XPS</i>	30	55	15
PtCuRu-le	<i>nominal</i>	13	75	13
	<i>EDS</i>	55	14	31
	<i>XPS</i>	63	9	28

el proceso de *leaching*. Para el caso del PtCuRu/C y PtCuRu/C-le ocurre algo muy similar (Figura 5.7), el *leaching* sólo ha afectado al Cu, mientras que el Pt y el Ru no han sido disueltos durante este tratamiento. Se observa claramente una reducción muy marcada de los picos correspondientes al Cu (Cu_K y Cu_L), mientras que los correspondientes al Pt y al Ru (Pt_M y Ru_L , respectivamente) prácticamente no se han reducido.

Los catalizadores fueron analizados por XPS con el fin de determinar, no sólo la composición química, sino además los estados de oxidación de los elementos que los componen. Para ello se hace incidir fotones monocromáticos sobre la superficie de la muestra y se analizan los fotoelectrones emitidos por efecto fotoeléctrico. Los fotoelectrones son discriminados en energías cinéticas a través de un analizador de electrones, y representan la densidad electrónica de los átomos que componen la superficie. Los elementos en cada muestra fueron identificados a partir de los picos característicos presentes en el espectro de fotoemisión, y el estado de oxidación de cada elemento a través de los corrimientos químicos observados en los picos más intensos (ver Sección 4.7.4). Se utilizó como fuente de excitación la línea $\text{Al} - K\alpha$ ($h\nu = 1486,6$ eV) [313].

En la Figura 5.8 se muestran los espectros amplios de todas las muestras, analizadas en el rango de BE entre 1200 y -10 eV. Para todas las muestras se identifica el pico correspondiente a Pt 4f, O 1s y C 1s. El pico de Cu 2p se percibe claramente

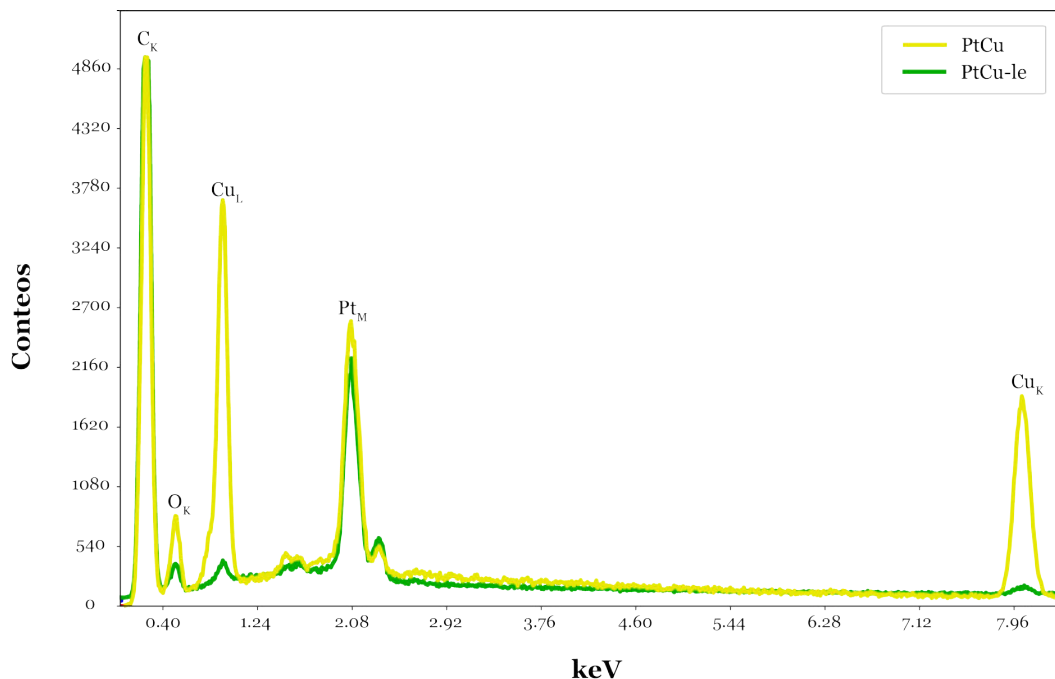


FIGURA 5.6: Espectro EDS de los catalizadores PtCu/C y PtCu/C-le sintetizados. Comparación del catalizador recién sintetizado (PtCu/C) junto con una muestra sometida al proceso de *leaching* (PtCu/C-le).

en las muestras PtCu/C y PtCuRu/C mientras que en las muestras PtCu/C-le y PtCuRu/C-le este pico es difícil de identificar debido a su poca contribución. El pico principal de Ru, Ru 3d (BE \sim 280-282 eV), se solapa con el pico correspondiente a C 1s (BE \sim 284,5 eV).

Los espectros de Pt para todos los catalizadores, PtCu, PtCu-le, PtCuRu y PtCuRu-le, se muestran en las Figuras 5.9(a) - 5.9(d), respectivamente. El pico principal de Pt, Pt 4f, se desdobra en los niveles Pt 4f_{7/2} y Pt 4f_{5/2} debido al acoplamiento espín-orbital. Para todas las muestras, el espectro Pt 4f puede ser deconvolucionado en tres pares de dobletes, que para el Pt 4f_{7/2} los picos se ubican a BE \sim 71,2 eV, \sim 72,4 eV y \sim 74,0 eV los cuales podrían ser asignados a Pt (0), Pt (II) y Pt (IV), respectivamente. El Pt se encuentra mayoritariamente en estado metálico en todos los catalizadores, aunque los catalizadores trimetálicos (PtCuRu y PtCuRu-le) son los que contienen mayor porcentaje de Pt en estado metálico (\sim 90 %). La menor contribución en todos los catalizadores es la componente Pt (IV). En los trimetálicos la componente más oxidada es prácticamente despreciable (\sim 2 %). Los catalizadores bimetálicos contienen una mayor contribución de los estados oxidados del Pt, en comparación con los trimetálicos. Cabe destacar que el *leaching* no ha afectado en

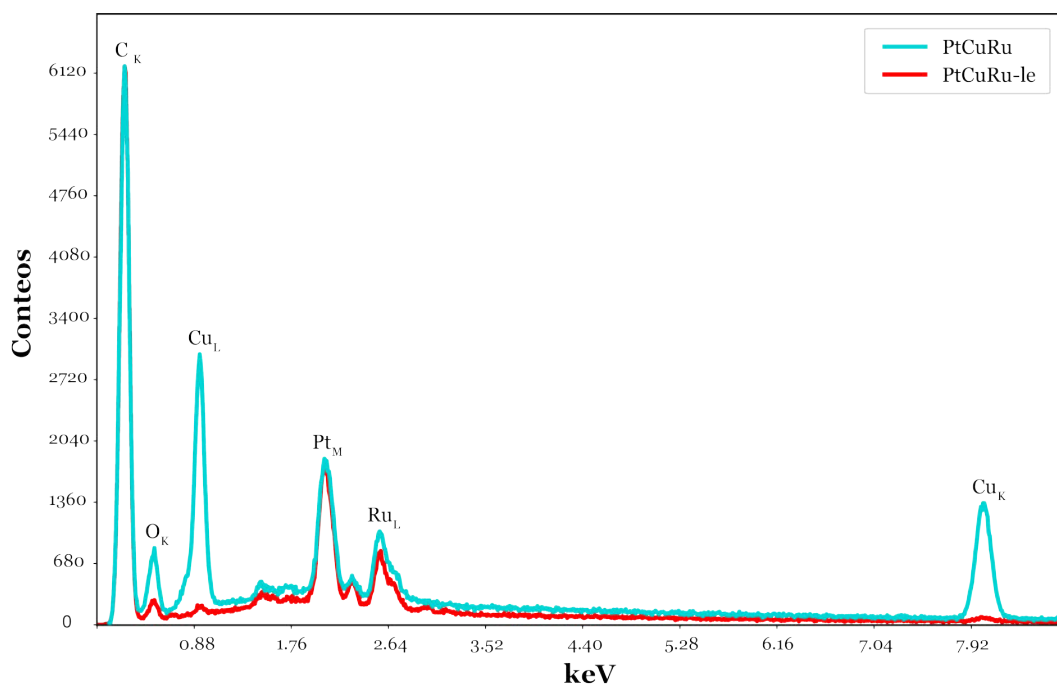


FIGURA 5.7: Espectro EDS de los catalizadores PtCuRu/C y PtCuRu/C-le sintetizados. Comparación del catalizador recién sintetizado (PtCuRu/C) junto con una muestra sometida al proceso de *leaching* (PtCuRu/C-le).

absoluto el estado de oxidación del Pt, tanto el PtCu como el PtCuRu presentan los mismos valores porcentuales de cada componente de Pt pre y post-tratamiento.

Las contribuciones observadas en $BE \sim 76 - 78$, en los espectros de Pt, se deben al pico Cu $3p$, en la Figura 5.9(b) y Figura 5.9(d) esta contribución es imperceptible debido al bajo contenido de Cu de las muestras PtCu-le y PtCuRu-le, respectivamente.

En las Figuras 5.10(a) y 5.10(b) se muestran los espectros de Ru $3d$ para las muestras PtCuRu y PtCuRu-le, respectivamente. El pico Ru $3d$ se encuentra parcialmente solapado con el pico C $1s$, sin embargo, a pesar de la cercanía de estos picos, el Ru $3d$ puede ser deconvolucionado en dos pares de dobletes. En Ru $3d_{5/2}$ los picos ubicados $BE \sim 280$ eV y ~ 281 eV podrían ser asignados a Ru (0) y Ru (IV). Adicionalmente, se identifica un pico satélite a $BE \sim 282$ eV. El *leaching* parece no afectar el estado químico del Ru.

Los espectros asociados a Cu $2p$ de los catalizadores PtCu, PtCu-le, PtCuRu y PtCuRu-le se muestran en las Figuras 5.11 (a) - (d), respectivamente. Los espectros de Cu $2p$ de los catalizadores PtCu, PtCuRu y PtCuRu-le pueden ser deconvolucionados

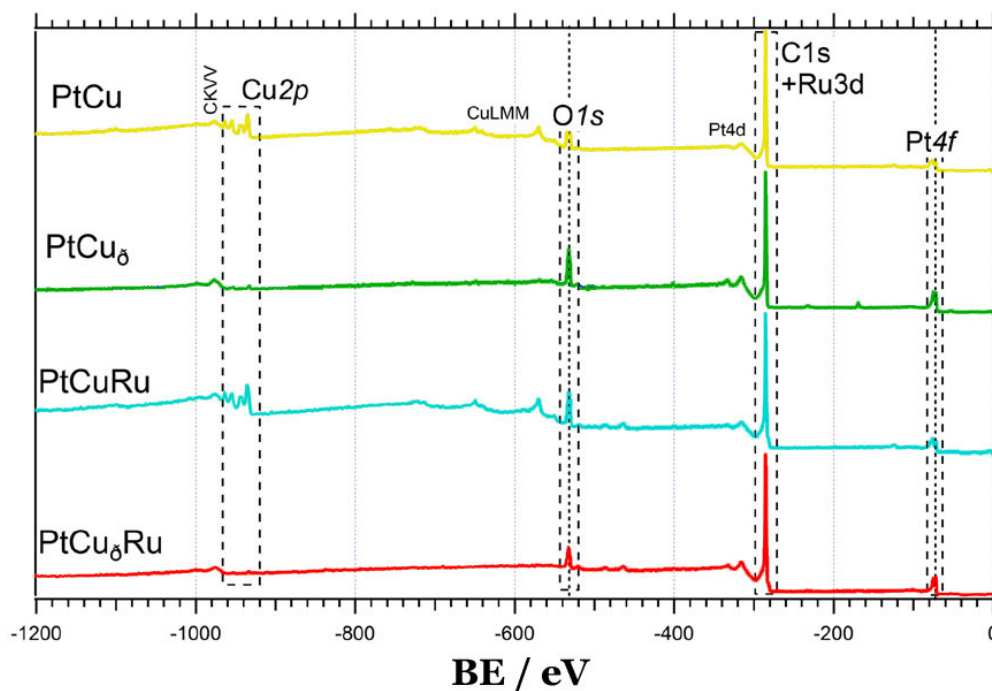


FIGURA 5.8: Espectros amplios XPS de las muestras sintetizadas.

en dos picos, ubicados a $BE \sim 932,7 \text{ eV}$ y $\sim 934,5 \text{ eV}$ que podrían ser correspondidos a los estados de cobre (0) y (IV). De todos modos, para el PtCu la contribución metálica es prácticamente despreciable. El PtCu-le sólo presenta el pico correspondiente a Cu (0). Ambos catalizadores que no fueron tratados mediante el *leaching* presentan mayor contenido de Cu oxidado, mientras que los catalizadores tratados prácticamente se encuentran en su totalidad en estado metálico. Es importante destacar que debido al bajo contenido de Cu en los catalizadores PtCu-le y PtCuRu-le es muy difícil realizar un ajuste adecuado de los picos, lo que significa que los valores obtenidos para los diferentes estados de oxidación de Cu pueden no ser muy precisos, y encontrarse en estado (0) o (IV).

En la Tabla 5.2 se encuentran los porcentajes de todos los estados de oxidación de los diferentes elementos que contiene cada catalizador.

5.6. Caracterización electroquímica

La evaluación electroquímica de los catalizadores sintetizados fue llevada a cabo, como se describe en la Sección 4.4, en una celda electroquímica convencional

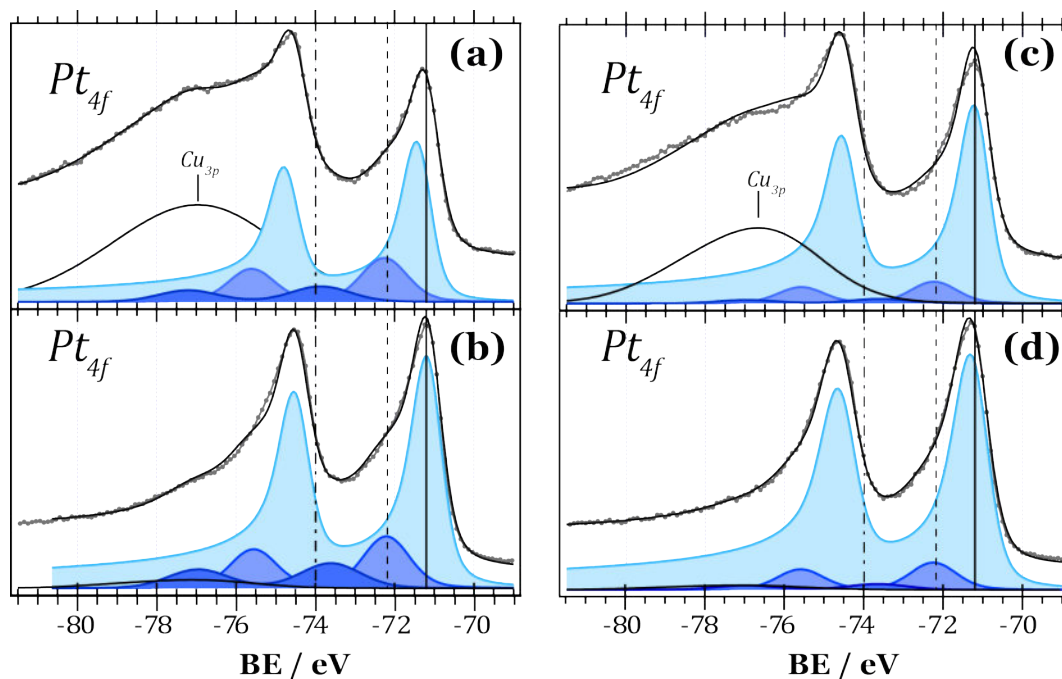


FIGURA 5.9: Espectros XPS del $Pt\ 4f$ de las muestras sintetizadas.
(a) PtCu/C, (b) PtCu/C-le, (c) PtCuRu/C y (d) PtCuRu/C-le.

de tres electrodos. Como electrolito soporte se utilizó en todos los casos una solución acuosa de H_2SO_4 0,5 M. Se utilizó como contra-electrodo una lámina de Pt de $1\ cm^2$, un electrodo de calomelanos saturado como referencia y como electrodo de trabajo un disco rotante de carbón vítreo de $0,071\ cm^2$ de área geométrica sobre el que se depositó una capa delgada del catalizador bajo estudio [136, 314].

Para preparar el electrodo de trabajo, primero se realiza un dispersado del catalizador en cuestión con agua destilada (Figura 5.12). Se pesan las cantidades necesarias de catalizador en una balanza analítica, posteriormente se mezcla con agua destilada y se agita con ultrasonido durante 30 min para obtener un dispersado homogéneo.

Con una micropipeta automática se deposita una pequeña cantidad del dispersado sobre el electrodo de carbón vítreo asegurando una carga de Pt de $1,99\ \mu g_{Pt}$. Se deja secar y se cubre con $84\ \mu L$ de solución de Nafion[®] en metanol (0,45:100 Nafion[®] 5 % : metanol). De esta forma, una vez que se evapora el solvente el electrodo está listo para poder ser utilizado (Figura 5.13).

Uno de los mayores inconvenientes de la DMFC es el sobrepotencial de la

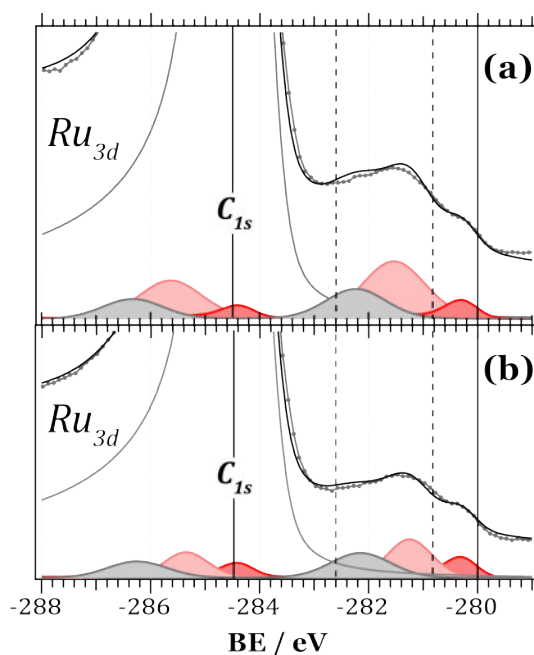


FIGURA 5.10: Espectros XPS del $Ru\ 3d$ de las muestras sintetizadas.
(a) PtCuRu/C y (b) PtCuRu/C-le.

reacción de oxidación de metanol (MOR) que limita fuertemente la eficiencia de esta celda de combustible (ver Sección 3.7.1). En la reacción anódica la mayor injerencia en el sobrepotencial es debido a la adsorción irreversible de intermediarios de reacción, siendo el CO el intermediario más predominante [315, 316]. Sin dudas, el envenenamiento del Pt por CO es uno de los problemas más severos del compartimento anódico de la DMFC. La electrooxidación de CO es una de las reacciones electrocatalíticas más estudiadas, y aún se continúa en la búsqueda de materiales anódicos tolerantes al CO, que tengan la capacidad tanto de reducir la fuerza de adsorción del CO como de oxidarlo, disminuyendo significativamente el sobrepotencial [315].

Existen esencialmente dos caminos para estudiar electroquímicamente la oxidación de CO; uno llamado *stripping* el cual involucra la pre-adsorción de una monocapa de CO sobre el catalizador y la posterior oxidación en una solución que no contiene CO disuelto que puede llevarse a cabo tanto por barrido voltamperométrico (*stripping* voltamperometría) como por un escalón de potencial (*stripping* cronoamperometría). La segunda forma de estudio es mediante la oxidación continua de CO u oxidación de CO en solución, que implica llevar el estudio en una solución a concentración constante de CO (comúnmente saturada) [315].

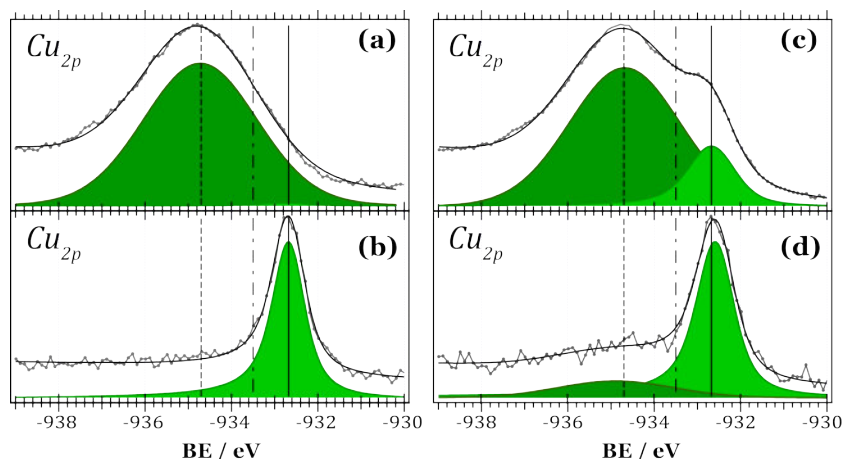


FIGURA 5.11: Espectros XPS del $Cu\ 2p$ de las muestras sintetizadas.
(a) PtCu/C, (b) PtCu/C-le, (c) PtCuRu/C y (d) PtCuRu/C-le.

CUADRO 5.2: Composición porcentual de los diferentes estados de oxidación de los elementos en cada catalizador

		PtCu	PtCu-le	PtCuRu	PtCuRu-le
Pt 4f	Pt (0)	74	76	90	90
	Pt (II)	18	15	8	8
	Pt (IV)	8	9	2	2
Cu 2p	Cu (0)	0	100	19	80
	Cu (II)	100	0	81	20
Ru 3d	Ru (0)			12	39
	Ru (IV)			78	61

Debido a lo descrito en los párrafos anteriores, se evaluó en primer lugar, sobre todos los catalizadores sintetizados, la electrooxidación de monóxido de carbono adsorbido y su desempeño fue comparado con catalizadores comerciales de Pt/C y PtRu/C (como en el resto de las experiencias presentadas en este capítulo). Para ello, mediante *stripping* voltamperométrico de CO se evaluó la capacidad de los catalizadores bajo estudio para oxidar este adsorbato a CO_2 con la premisa de que este proceso ocurra con el menor sobrepotencial posible, para evitar de este modo que el catalizador se envenene durante el proceso de electrooxidación de metanol. En el desarrollo de catalizadores anódicos para la electrooxidación de metanol se debe asegurar que presenten una gran tolerancia al CO [315].

Para ello se saturó una solución acuosa de H_2SO_4 0,5 M con CO mediante el burbujeo de este gas durante 30 min. Posteriormente se aplicó un potencial de 0,05

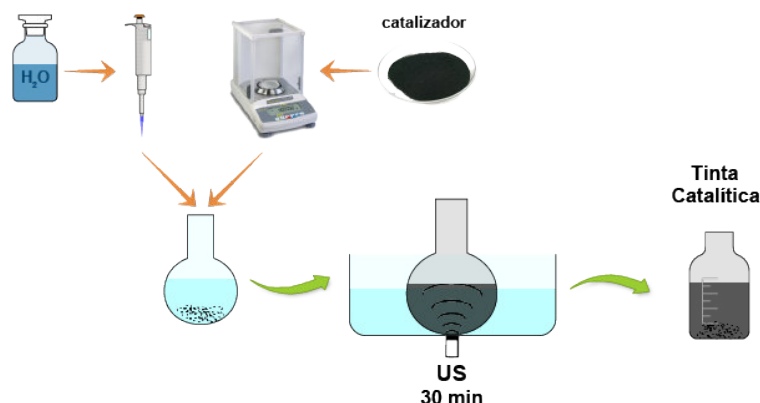


FIGURA 5.12: Esquema de la preparación de la tinta catalítica.

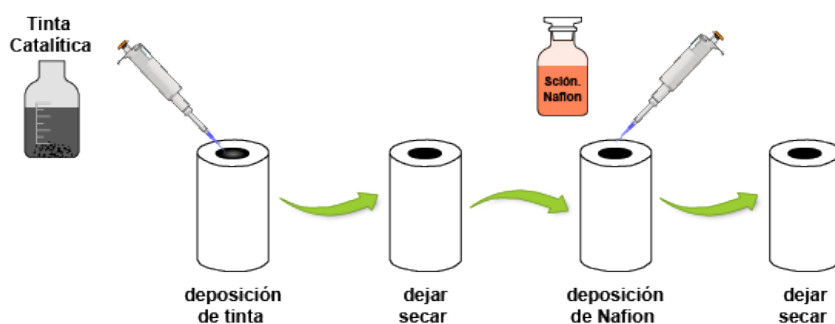


FIGURA 5.13: Esquema de la preparación del electrodo de trabajo.

V durante 20 min, y se eliminó el CO remanente de la solución mediante el desplazamiento con N_2 . Finalmente, se realizaron dos barridos de voltamperometría cíclica entre 0,00 V y 1,10 V a $0,01 \text{ V s}^{-1}$. En el primer ciclo se observa el pico de oxidación de CO. Para cada catalizador se presentan los dos ciclos de voltamperometría cíclica para la oxidación de CO en una única figura (Figura 5.14) para facilitar la comparación de los potenciales de comienzo de reacción (E_{onset}) y el potencial de pico de oxidación (E_{pico}). Mediante dos líneas verticales punteadas se indican los potenciales de pico de los catalizadores comerciales (Pt/C en negro y PtRu/C en azul) tomados como referencias.

Se puede observar claramente que el pico de oxidación sobre los catalizadores bimetalicos sintetizados se desplaza a potenciales más negativos respecto del Pt comercial, unos $\sim 85 \text{ mV}$ y $\sim 100 \text{ mV}$ para PtCu y PtCu-le, respectivamente. Ambos catalizadores bimetalicos (PtM = PtCu y PtCu-le) presentan E_{pico} muy próximos entre sí, para el PtCu el $E_{\text{pico}} \sim 686 \text{ mV}$ y para PtCu-le $\sim 670 \text{ mV}$. En cuanto a los catalizadores trimetalicos sintetizados, estos han mostrado un corrimiento del E_{pico}

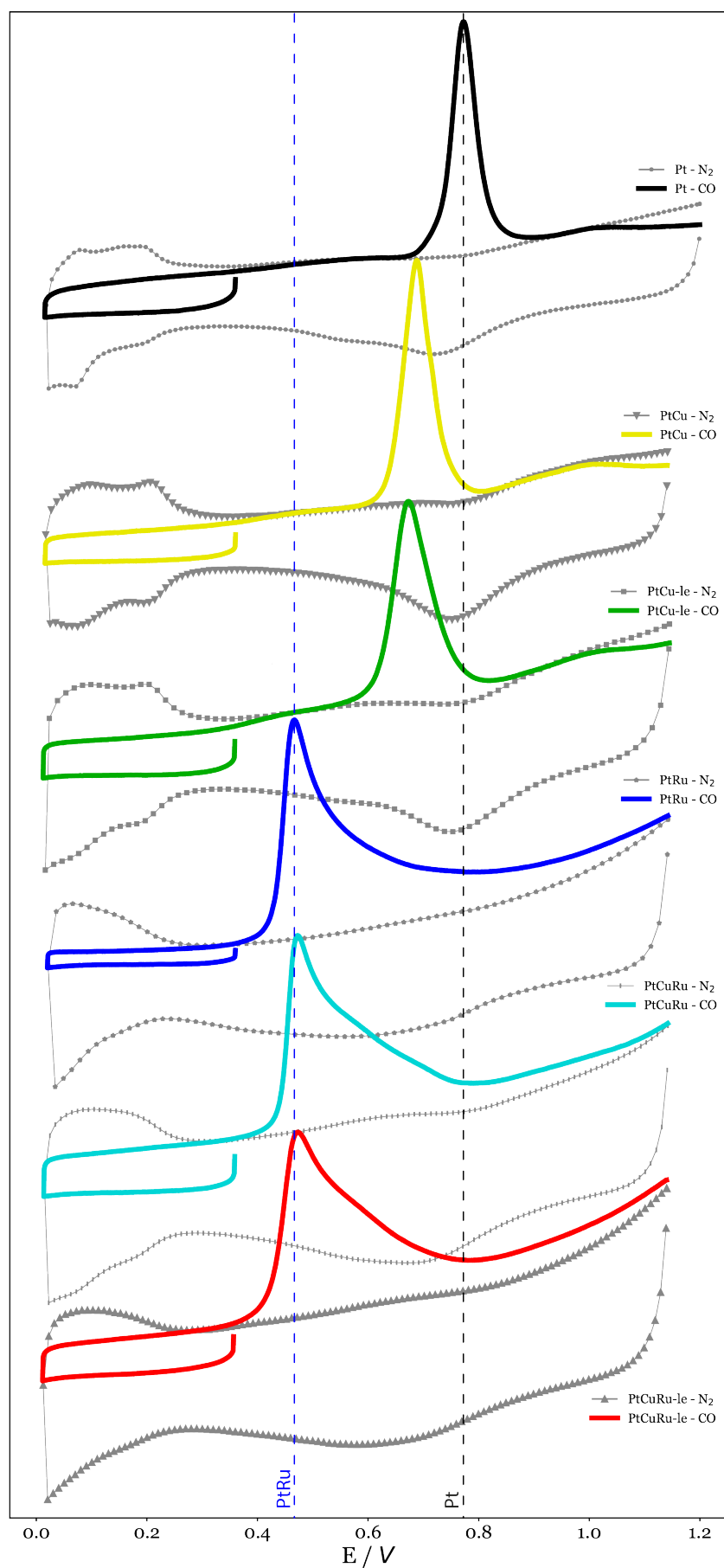


FIGURA 5.14: Voltamperogramas cíclicos de la electrooxidación de CO sobre los catalizadores sintetizados junto a los catalizadores Pt/C y PtRu/C comerciales tomados como referencias. Se representa, en todos los casos, la curva sin CO (gris).

con respecto al Pt comercial, hacia potenciales más negativos, mucho más severo; este desplazamiento es en ambos casos de ~ 300 mV. El E_{pico} del PtRu comercial también se ve desplazado negativamente en unos ~ 300 mV respecto del Pt. De los catalizadores sintetizados, el PtCuRu-le es el que presenta el E_{pico} más favorable.

El comienzo de la reacción de electrooxidación de CO (E_{onset}) sobre el Pt comercial se da recién a $\sim 0,7$ V. El E_{onset} para el PtCu se desplaza negativamente en ~ 88 mV, mientras que para PtCu-le el desplazamiento es de ~ 142 mV (un poco más de 50 mV gracias al tratamiento de *leaching*). En cuanto a los catalizadores trimetálicos, el comienzo de la electrooxidación de CO sobre estos catalizadores en base Pt que contienen no sólo Cu sino además Ru, el E_{onset} es reducido sustancialmente. Más aún, el tratamiento de *leaching* mejora todavía más el E_{onset} del catalizador trimetálico. E_{onset} para el PtCuRu se redujo en ~ 320 mV, mientras que para el PtCuRu-le la reducción fue de ~ 355 mV, lo que denota una reducción extra de ~ 30 mV respecto del catalizador sin tratar. Cabe destacar que además el PtCuRu-le tiene un E_{onset} menor que el PtRu comercial de ~ 50 mV.

En la Tabla 5.3 se encuentran tabulados todos los potenciales de comienzo y potenciales de pico de oxidación de CO para todos los catalizadores.

CUADRO 5.3: Potenciales de comienzo y pico de la electrooxidación de monóxido de carbono sobre los diferentes catalizadores

	E_{pico} <i>mV</i>	E_{onset} <i>mV</i>
Pt	770,22	660,67
PtCu	685,58	572,84
PtCu-le	669,79	519,16
PtRu	463,69	354,63
PtCuRu	470,55	338,58
PtCuRu-le	471,90	306,21

Los valores del E_{onset} y del E_{pico} de la Tabla 5.3 se representan gráficamente en las Figuras 5.15 (a) y 5.15 (b), respectivamente. Estos gráficos permiten visualmente comprender con mayor facilidad los resultados que se hallaron empíricamente y que se han explicado en detalle en los párrafos anteriores.

Del estudio realizado de la electrooxidación de CO con los catalizadores sintetizados, sobre todo de los resultados obtenido con los trimetálicos, se puede inferir

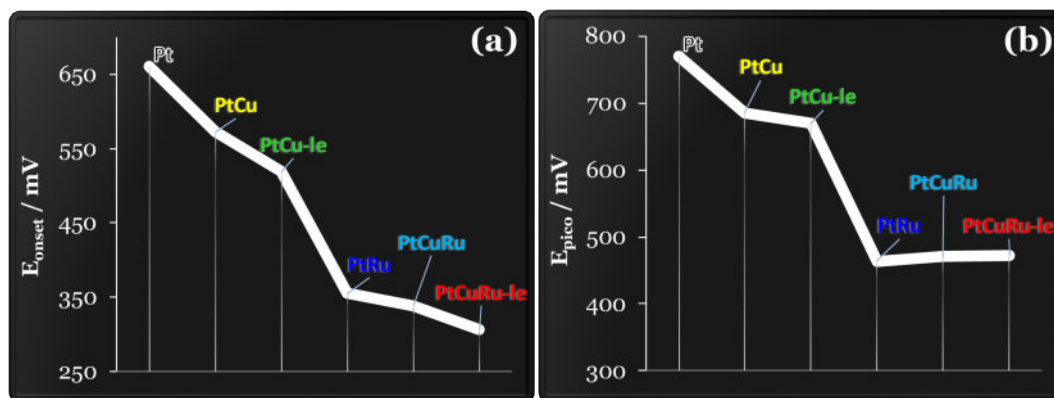


FIGURA 5.15: Gráficos comparativos para la electrooxidación de CO de los valores de (a) E_{onset} y (b) E_{pico} , sobre los diferentes catalizadores.

que estos materiales podrían ser promisorios como electrocatalizadores para la MOR.

Para el estudio de la electrooxidación de metanol sobre los catalizadores sintetizados se agregó, al electrolito soporte, 0,5 M de metanol y se evaluó su desempeño mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

En la Figura 5.16 se representan superpuestos los voltamperogramas de Pt comercial con y sin metanol llevados a cabo a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en una ventana de potencial que va de 0,0 a 1,2 V. En el voltamperograma sin metanol (línea punteada), tal como se ha descrito en la Sección 4.6.2, se distinguen tres regiones. La primera, denominada zona de adsorción/desorción de hidrógeno, que se extiende desde 0 V hasta casi 0,3 V, donde en el barrido positivo se oxidan los H que se encuentran adsorbidos sobre los sitios del catalizador y en el barrido negativo los H se adsorben. La segunda región es la denominada región de la doble capa, donde la corriente es bastante constante y no existen corrientes faradaicas, la corriente que se observa corresponde a la carga y descarga de la doble capa (corrientes no faradaicas); esta región se extiende aproximadamente hasta 0,7 V en el barrido positivo y 0,6 V en el barrido negativo debido a la irreversibilidad de los procesos de formación de óxidos. Por último, se encuentra la región de formación de óxidos, donde se percibe a partir de $\sim 0,7 \text{ V}$ una corriente creciente en el barrido anódico debido a la adsorción de grupos oxigenados y la formación de óxidos superficiales. Luego, en el barrido negativo se aprecia un pico a $\sim 0,7 \text{ V}$ correspondiente a la reducción de los óxidos formados, lo cual se debe a la conocida histéresis en la formación/reducción de los óxidos de Pt [317]. Se ha demostrado que los óxidos superficiales de Pt de bajo estado de oxidación,

PtOH, PtO o Pt(OH)₂ son considerados especies activas para la oxidación de metanol [318, 319].

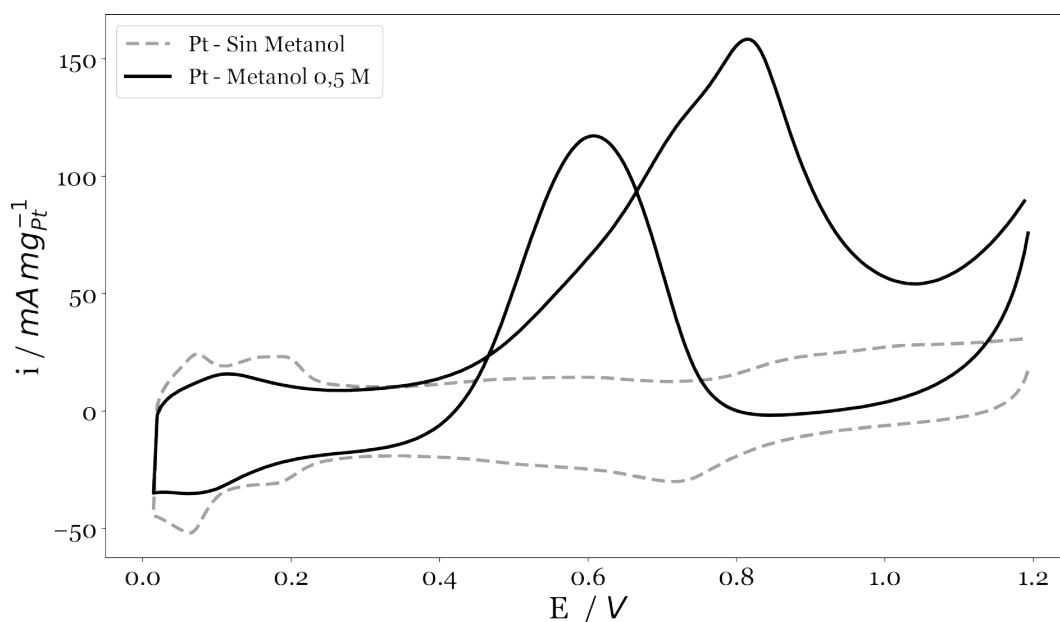


FIGURA 5.16: Voltamperograma cíclico de la MOR sobre Pt/C.

En presencia de metanol (voltamperograma de línea llena) se observa que la adsorción de H queda prácticamente suprimida. Como se explicó anteriormente, el proceso de oxidación de metanol involucra la formación de especies quimisorbidas, mayoritariamente $(\bullet\text{CO})_{\text{ads}}$ y probablemente $(\bullet\text{CHO})_{\text{ads}}$ y su posterior oxidación a CO_2 . A bajos potenciales ($E < 0,4 \text{ V}$) la quimisorción de metanol sobre la superficie de Pt ocurre a mayor velocidad que la subsecuente oxidación, de las especies adsorbidas, a CO_2 . A potenciales más elevados, la oxidación de metanol ocurre a velocidades que crecen exponencialmente con el potencial y donde el producto de reacción es principalmente CO_2 . Aproximadamente a $0,8 \text{ V}$ se alcanza un máximo en la oxidación de metanol y la corriente comienza a decrecer. La ralentización de la reacción a estos potenciales es atribuida generalmente a una transferencia irreversible de electrones-protones que produce una superficie de óxido de PtO, que es inerte para la deshidrogenación de metanol. La corriente comienza a crecer nuevamente a partir de $\sim 1 \text{ V}$ debido a la oxidación de metanol sobre la superficie oxidada de Pt bajo condiciones de envejecimiento de la película de óxido. En el barrido negativo se reducen los óxidos de Pt que fueron formados en el barrido positivo y sobre esta superficie metálica el metanol es adsorbido y oxidado, entre $\sim 0,75 \text{ V}$ y $\sim 0,35 \text{ V}$, con su máximo en $\sim 0,6 \text{ V}$. Muchos investigadores adjudican este pico a la oxidación de los residuos

o intermediarios que quedaron adsorbidos sobre el catalizador en el barrido positivo [320, 321, 322, 67]. Sin embargo, existen evidencias de que el pico en el barrido negativo no se debe a residuos adsorbidos que quedaron envenenando el catalizador durante el barrido positivo, sino que se debe a la oxidación de metanol fresco. Esta última teoría es cada vez más adoptada por los investigadores que se dedican al estudio de la MOR y a los resultados, sobre todo, de FTIR² (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy*) y DEMS³ (*Differential Electrochemical Mass Spectroscopy*) [323, 324] por lo cual se está llegando a un consenso generalizado de que esta teoría es la más adecuada para explicar el pico en el barrido negativo.

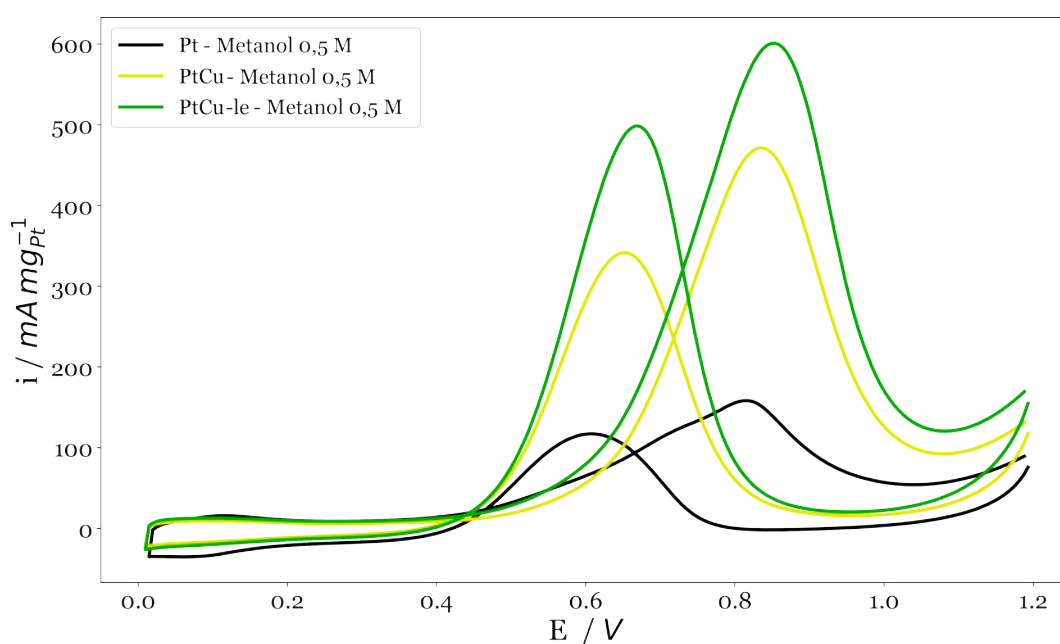


FIGURA 5.17: Voltamperograma cíclico de la MOR sobre los catalizadores bimetalicos, PtCu/C y PtCu/C-le, junto al Pt/C comercial como referencia.

Los voltamperogramas de la oxidación de metanol sobre los catalizadores Pt-Cu y PtCu-le se muestran en la Figura 5.17. Adicionalmente se ha superpuesto el correspondiente voltamperograma para el caso del Pt que fue mostrado en la figura anterior a modo de comparación. Se puede apreciar claramente que estos catalizadores bimetalicos son más activos que el platino para la MOR ya que se obtienen corrientes muy superiores a las obtenidas con Pt, siendo el PtCu-le el que genera mayores corrientes de oxidación. Sin embargo, si se analiza el E_{onset} de la MOR, que da cuenta de la energía inicial requerida para que la MOR ocurra, siendo en este punto

² Espectrofotometría Infrarroja por Transformada de Fourier

³ Espectrometría Diferencial de Masas Electroquímica

la velocidad de la reacción mínima [325], tanto el Pt como el PtCu-le presentan el mismo valor de E_{onset} y, más aún, para el PtCu, el E_{onset} es 10 mV mayor que el de los anteriores.

Debido a que en los catalizadores que contienen rutenio en su composición si se ciclan a potenciales por encima de 0,8 V, el Ru podría disolverse [317, 326], la comparación entre sí de estos catalizadores (PtRu, PtCuRu y PtCuRu-le) y con el resto de los catalizadores se llevará a cabo en una ventana de potencial limitado ($E_i = 0$ V y $E_f = 0,8$ V). Es por ello, que en la Figura 5.18 se presentan nuevamente los voltamperogramas del Pt en presencia y ausencia de metanol correspondientes a la Figura 5.16, junto con los voltamperogramas análogos pero llevados a cabo en la ventana de potencial limitada. Se puede observar que la modificación de la ventana de potencial no altera el comportamiento del catalizador frente a la MOR, salvo en el barrido negativo, como es de esperar ya que la limitación en el E_f altera la formación de los óxidos sobre el catalizador.

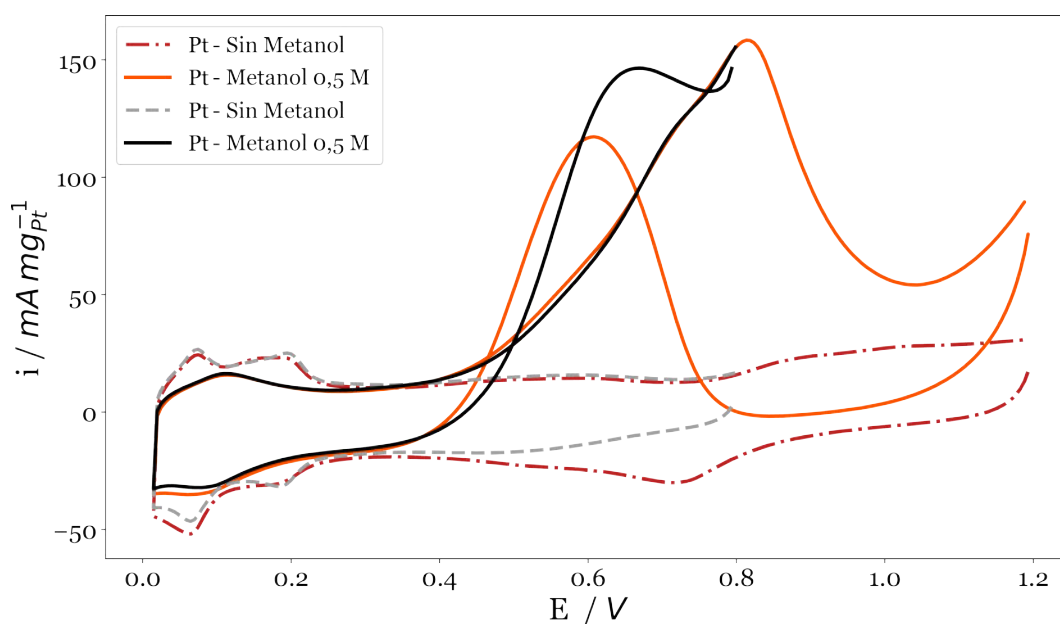


FIGURA 5.18: Voltamperograma cíclico de la MOR sobre Pt/C. Comparación de los CV al reducir la ventana de potencial de 0,0 - 1,2 V a 0,0 - 0,8 V.

En este capítulo, se toman como catalizadores modelos o de referencia los catalizadores comerciales de Pt y PtRu. Es conocido que la incorporación de Ru al catalizador mejora la performance de la MOR respecto al Pt, ya que como se ha explicado anteriormente el, Ru es más oxófilo, lo que permite adsorber grupos

oxigenados a potenciales muy por debajo de lo que lo hace el Pt [327, 328]. En la Figura 5.19 se grafican en conjunto los voltamperogramas tanto de Pt como de PtRu comerciales en presencia y en ausencia de metanol. Se ve claramente que el E_{onset} del PtRu es menor que el del Pt. Esto significa que, al menos a bajos potenciales, el PtRu facilita la MOR, en comparación con el Pt. Es importante recordar que para la DMFC presente un OCV elevado, el material electrocatalítico del electrodo anódico debe ser capaz de oxidar metanol con el menor sobrepotencial posible. De esta forma, la diferencia de potencial con el cátodo será máxima.

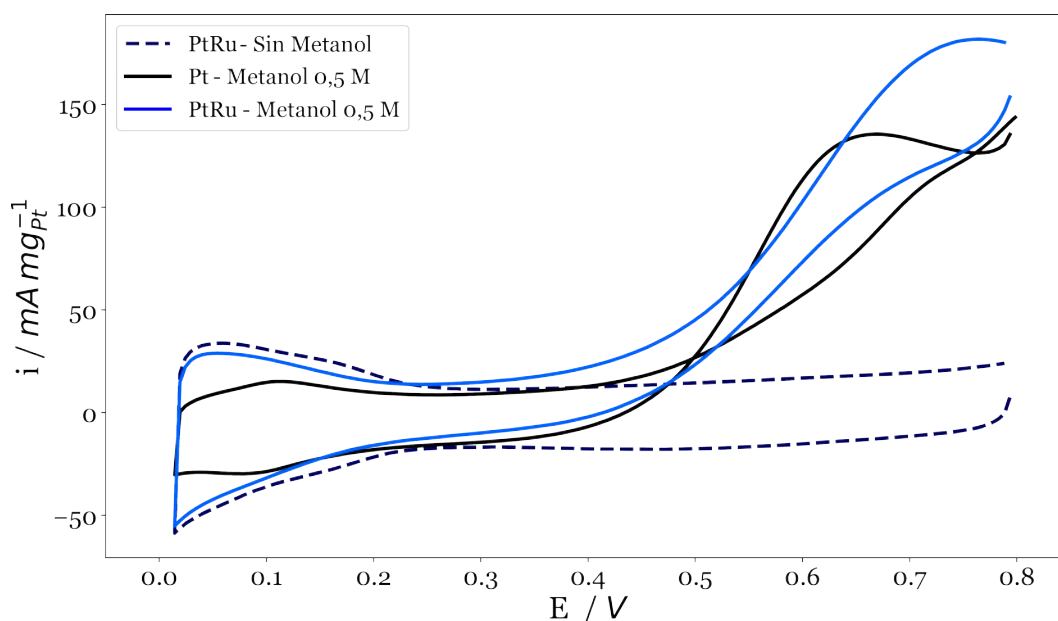


FIGURA 5.19: Voltamperograma cíclico de la MOR sobre los catalizadores comerciales, Pt/C y PtRu/C, tomados como referencia.

La actividad catalítica de los catalizadores trimetálicos, que contienen Ru, es comparada con la del PtRu ya que, como se explicó anteriormente, presenta mejor desempeño que el Pt. En la Figura 5.20(a), 5.20(b) y 5.20(c) se muestran los voltamperogramas correspondientes a PtRu, PtCuRu y PtCuRu-le, respectivamente. Las curvas continuas, en todos los casos, representa la MOR mientras que las curvas discontinuas son los voltamperogramas sin metanol, realizados sólo en presencia del electrolito soporte. Claramente, los catalizadores trimetálicos presentan mejor desempeño para la MOR que el PtRu, siendo el PtCuRu-le el más sobresaliente.

En la Figura 5.21 se pueden comparar gráficamente los E_{onset} del catalizador bimetalico y el catalizador trimetalico que obtuvieron mejor desempeño y se compara con el del PtRu.

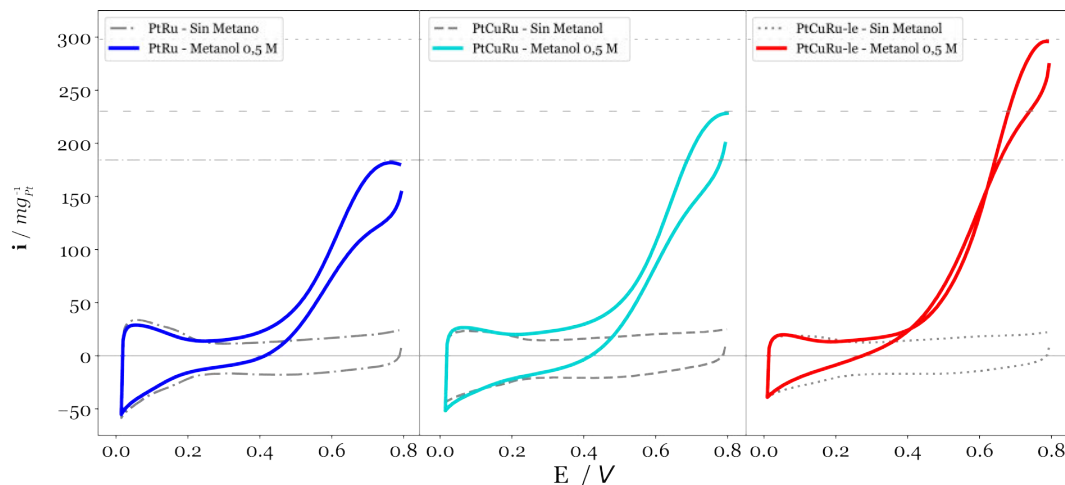


FIGURA 5.20: Voltamperograma cíclico de la MOR sobre los catalizadores trimetálicos, PtCuRu/C y PtCuRu/C-le, junto al PtRu/C comercial como referencia.

Es importante destacar que la mejora en el desempeño de los catalizadores sintetizados respecto de los comerciales no sólo se ve representada en la disminución del E_{onset} , o sea, en la energía mínima requerida para que la MOR ocurra, sino también en la Actividad Específica (AS) y la Actividad Másica (AM) calculadas a 0,6 V que dan cuenta de la velocidad en la cual la MOR se lleva a cabo sobre los catalizadores bajo estudio. La AS es la corriente tomada a 0,6 V y normalizada por el área real del catalizador, mientras que la AM es la misma corriente, pero normalizada por la carga de Pt.

En la Tabla 5.4 se encuentran tabulados los valores para la MOR de los E_{onset} y de las corrientes normalizadas AS y AM para todos los catalizadores bajo estudio.

CUADRO 5.4: Potenciales de comienzo de la MOR y la actividad másica (AM) y actividad específica (AS) a 0,6 V.

	E_{onset} mV	$AM_{E=0,6 V}$ $mA \text{ } mg^{-1}$	$AS_{E=0,6 V}$ $\mu A \text{ } cm^{-2}$
Pt	259,73	66,61	183,93
PtCu	269,69	59,42	188,53
PtCu-le	259,68	82,02	224,30
PtRu	239,70	104,20	313,38
PtCuRu	209,68	107,18	271,30
PtCuRu-le	179,75	129,59	445,52

Con el fin de analizar con facilidad los E_{onset} de la MOR, en la Figura 5.22, se han representado gráficamente estos valores en función del catalizador. Se puede

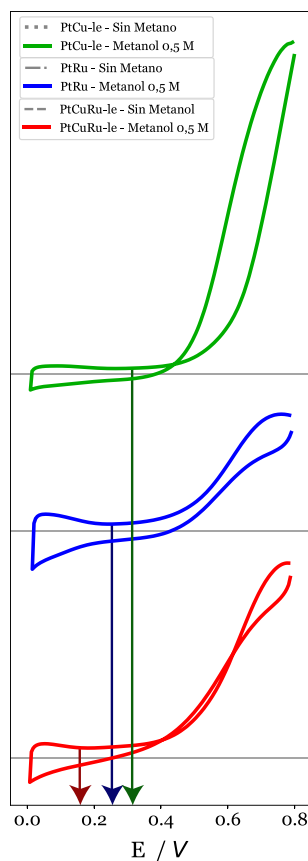


FIGURA 5.21: Voltamperogramas cíclicos de la MOR sobre los catalizadores con mejores prestaciones. Con una flecha vertical se indica los E_{onset} en cada caso. Se presenta el PtRu/C comercial como referencia.

concluir, que los catalizadores bimetalicos no han presentado una mejora sustancial del E_{onset} respecto del Pt comercial. Sin embargo, los catalizadores trimetalicos han reducido el E_{onset} en 50 y en 80 mV para el PtCuRu y el PtCuRu-le, respectivamente. Más aún, el E_{onset} de estos catalizadores ha resultado inferior al del PtRu comercial.

Esta misma tendencia en los E_{onset} de la MOR se había hallado en la evaluación de los E_{onset} de la oxidación de CO, lo que denotaba que un menor E_{onset} para la oxidación de CO implicaría una mayor facilidad del catalizador para remover los intermediarios adsorbidos durante la MOR [217].

En cuanto a la Actividad Específica y la Actividad Másica, estos valores se representan en Figura 5.23(a) 5.23(b), respectivamente. Es importante destacar que el PtCuRu-le presenta una AS y AM casi del 100 % y 50 % superior al del Pt comercial, respectivamente, y aproximadamente 50 % más de AS y 25 % más de MA que el PtRu.

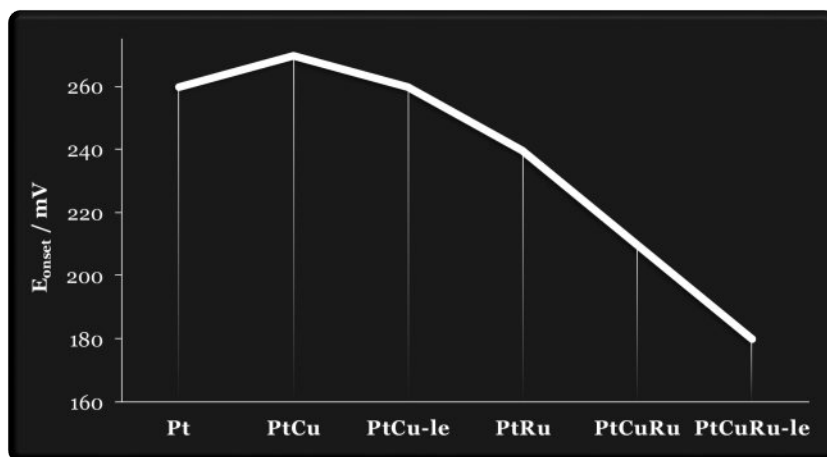


FIGURA 5.22: Gráfico comparativo de los valores de E_{onset} para la MOR sobre los diferentes catalizadores.

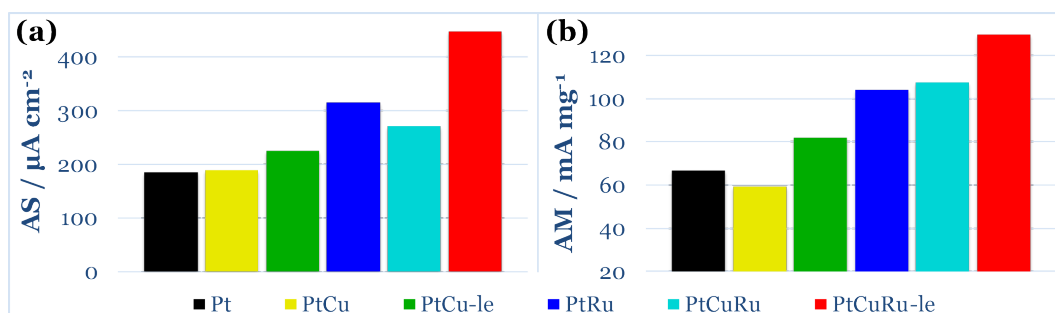


FIGURA 5.23: Gráficos comparativos para la MOR de los valores de (a) AS y (b) AM para los diferentes catalizadores.

Otro aspecto importante a tener en cuenta en el desempeño de los catalizadores frente a la MOR es la estabilidad de la corriente en el tiempo cuando son sometidos a un potencial constante. Para su evaluación se llevaron a cabo cronoamperometrías a 0,5 V con todos los catalizadores con el fin de evaluar el deterioro de la performance frente a la MOR en el tiempo. En esta experiencia también se utilizó una solución de metanol 0,5 M y la corriente resultante se registró por un lapso de 1800 s. Todas las cronoamperometrías fueron graficadas en conjunto en la Figura 5.24.

En el instante inicial, la corriente pasa por un estado transitorio en el cual se consume el metanol en las proximidades de la superficie del electrodo y donde el proceso está gobernado por la difusión del metanol en el electrolito. Luego, en una segunda fase la corriente alcanza un estado pseudo-estacionario. La disminución paulatina de la actividad en este segundo período da cuenta de la estabilidad del catalizador, indicando la pérdida de actividad del catalizador al ir disminuyendo la

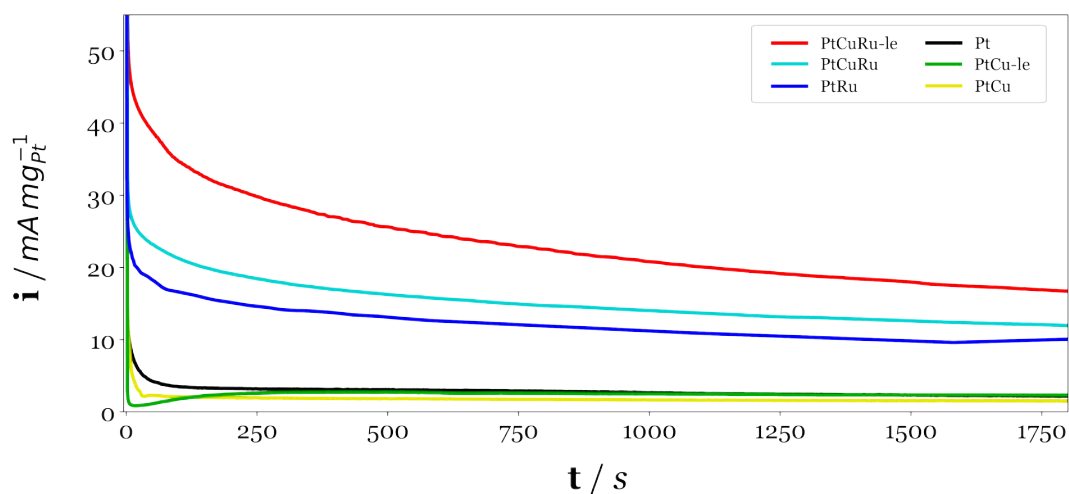


FIGURA 5.24: Cronoamperometría de la MOR sobre los diferentes catalizadores. Realizada a 0,5 V por 1800 s.

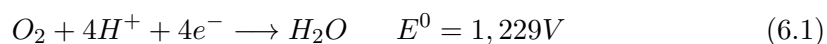
corriente (velocidad de reacción) en el tiempo. Se ha identificado dos efectos que podrían ser los causantes de la desactivación del catalizador [329]. Uno de ellos es la formación de óxidos sobre la superficie del catalizador, el cual es un proceso reversible, y que va desactivando el catalizador con el tiempo. La recuperación del catalizador se logra fácilmente mediante la aplicación de un potencial más negativo, al cual los óxidos superficiales del catalizador pueden ser reducidos. El otro efecto, aparentemente, es el bloqueo de la superficie del catalizador debido a la formación de residuos orgánicos o intermediarios de reacción que se van adsorbiendo fuertemente sobre la superficie impidiendo la liberación de los sitios activos, para que más metanol fresco pueda ser oxidado. Estos residuos pueden ser oxidados aplicando un potencial mayor.

Capítulo 6

Reacción de Reducción de Oxígeno (ORR)

6.1. Introducción

El oxígeno es el elemento más abundante tanto en el cuerpo humano como en la corteza terrestre [330, 331, 332], siendo vital para la supervivencia en el planeta tierra. La reacción de reducción de oxígeno (ORR) es también la reacción más importante en los procesos de la vida como la respiración biológica y en los sistemas de conversión de energía como las celdas de combustible. La ORR en medio ácido ocurre principalmente por medio de dos caminos de reacción; el camino directo que involucra la transferencia de 4 electrones donde el oxígeno se convierte en agua, y el proceso indirecto, con dos electrones puestos en juego donde el oxígeno se reduce a peróxido de hidrógeno (H_2O_2) [53]. Estos procesos se ven representados por las Ecuaciones 6.1 - 6.3:



En las celdas de combustible de tecnología PEM, la ORR es la reacción que ocurre en el compartimento catódico, donde se busca que el oxígeno se reduzca a agua por medio del camino de reacción directo. La cinética de la ORR es muy lenta y, por lo tanto, para que las celdas de combustible presenten un potencial que en la práctica sea útil, el cátodo debe poseer una capa catalítica. El platino es el mejor catalizador para la ORR. Sin embargo, presenta ciertos inconvenientes que, a pesar de los grandes esfuerzos en investigación que se vienen realizando en las últimas décadas, aún deben ser resueltos, tales como alto costo, cinética de reacción lenta, baja sensibilidad al O_2 (se envenena con facilidad), etc.

6.2. Mecanismo de reacción

El mecanismo de la reacción de electroreducción de oxígeno es complejo e involucra muchos intermediarios dependiendo principalmente de la naturaleza del material de electrodo del catalizador y del electrolito.

La reacción de reducción de oxígeno, en medio ácido, puede seguir el camino directo con la transferencia de cuatro electrones para generar directamente agua o mediante dos electrones con la formación de peróxido de hidrógeno. En las celdas de combustible se busca que la reacción de reducción de oxígeno ocurra por el camino directo con la transferencia de $4 e^-$. Si bien aún no se tiene un conocimiento acabado del mecanismo de reacción, se han postulado muchas hipótesis. En la Figura 6.1 se muestra esquemáticamente y de forma simplificada uno de los mecanismos de la ORR sobre Pt más ampliamente considerado.

El mecanismo indica que el oxígeno puede reducirse electroquímicamente tanto a agua de forma directa con la constante de velocidad k_1 , o a peróxido de hidrógeno adsorbido (H_2O_{2ad}) con la constante de velocidad k_2 . H_2O_{2ad} puede luego reducirse a agua con la transferencia de otros $2 e^-$ y una constante de velocidad k_3 , descomponerse químicamente sobre el electrodo (k_4) o desorberse en el electrolito con la constante k_5 . Experimentalmente se ha demostrado que el camino más probable es el camino en serie con H_2O_{2ad} como intermediario adsorbido generando en mayor proporción agua y con un número de electrones transferidos cercano a 4. Este mecanismo en serie de la ORR sugiere el caso especial de $k_1 = 0$ [53].

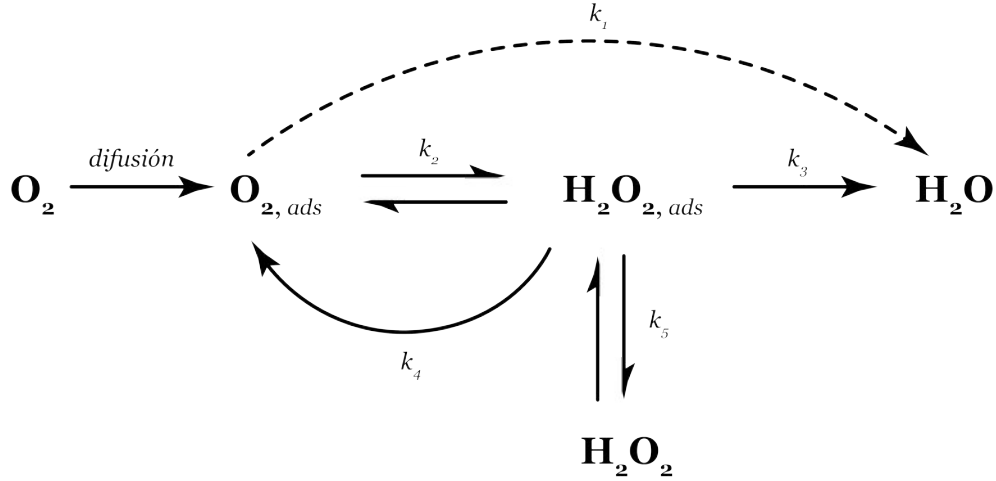


FIGURA 6.1: Mecanismo simplificado de la reacción de reducción de oxígeno sobre Pt. Adaptado de [53].

El oxígeno puede quimisorberse mediante diferentes configuraciones sobre la superficie del catalizador (Figura 6.2), empleando 1 o 2 sitios activos de Pt y, a la vez, dependiendo de la estructura superficial, energía de enlace y el cubrimiento [333].

Por medio de cálculos teóricos se han propuesto los *Mecanismos Disociativos* para bajas densidades de corrientes y *Asociativo* para altas densidades de corriente [335, 336].

El mecanismo disociativo está descrito por las Ecuaciones 6.4, 6.5 y 6.6, donde el O_2 se adsorbe sobre la superficie del catalizador rompiendo el enlace $O-O$ y generando O atómico adsorbido. Posteriormente, se reduce a agua ganando dos electrones en las dos etapas siguientes. Este mecanismo sugiere que no se produce H_2O_2 . Este mecanismo puede ser considerado como una descripción detallada del proceso directo de 4 electrones.

MECANISMO DISOCIATIVO:



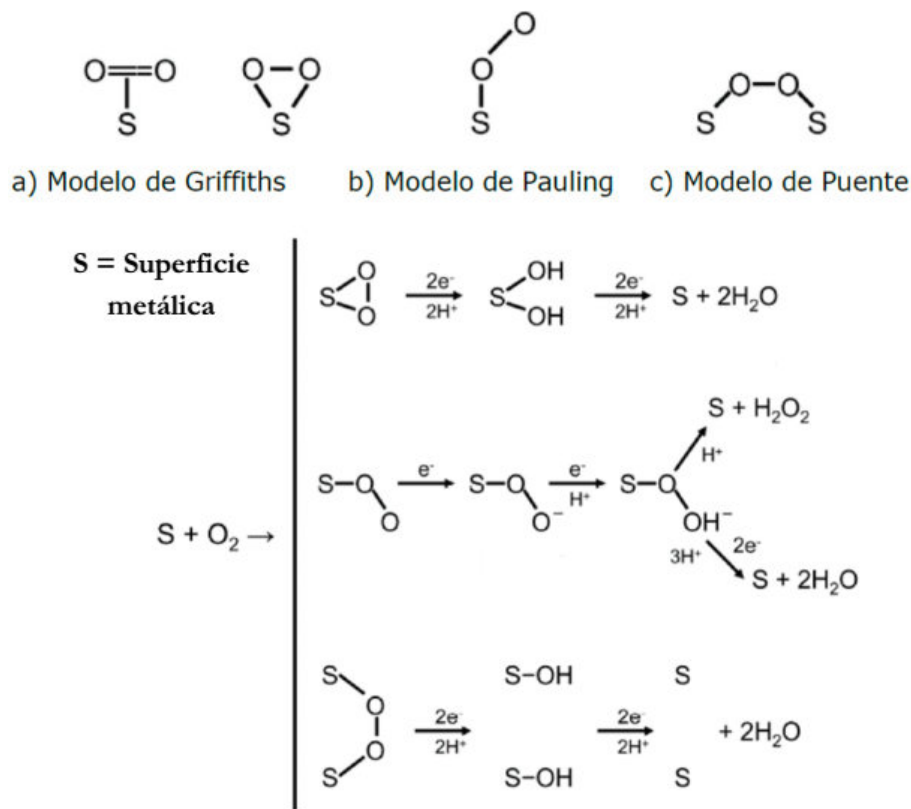
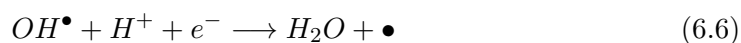
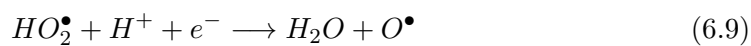


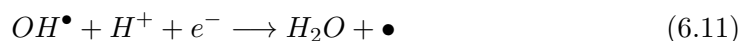
FIGURA 6.2: Esquema de los modelos de adsorción de O_2 sobre la superficie Pt, junto a los posibles mecanismos de la ORR. Adaptado de [334]



donde el \bullet denota un sitio superficial de Pt.

MECANISMO ASOCIATIVO:





El mecanismo asociativo está representado por las Ecuaciones 6.7 a 6.11. El O_2 se adsorbe en la superficie del catalizador, luego forma una molécula de H_2O al ganar un e^{-} y un H^{+} en cada una de las siguientes dos etapas. En la última etapa un átomo de O queda adsorbido sobre un sitio de Pt que, luego, con dos e^{-} y protones generan otra molécula de agua (pasando por OH_{ad}) y libera el sitio activo. En este mecanismo tampoco se forma H_2O_2 . En la Figura 6.3 se puede observar una representación esquemática simplificada de este mecanismo.

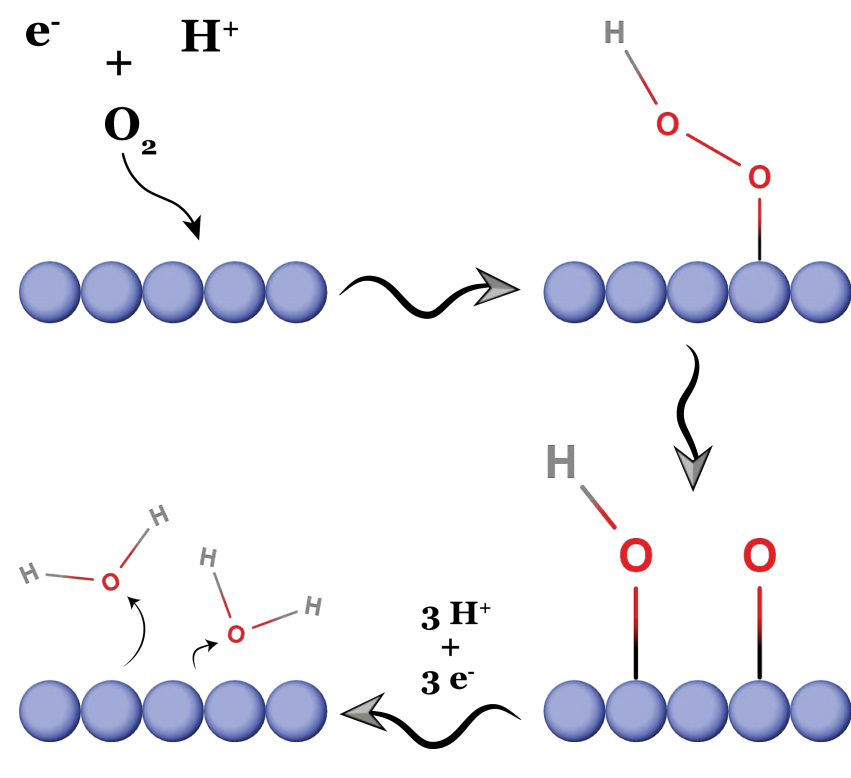
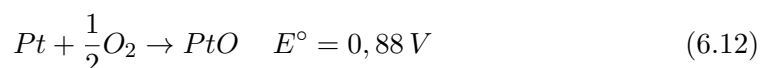


FIGURA 6.3: Representación esquemática de la electroreducción de oxígeno sobre la superficie de un catalizador de Pt.

El cátodo se encuentra inmerso en un medio ácido y a potenciales muy altos, lo que lo vuelve un ambiente muy corrosivo, y donde ningún material catalítico puede permanecer puro. El catalizador se oxida cambiando sus propiedades superficiales. El potencial termodinámico de la ORR es 1,23 V, mientras que a 0,88 V el Pt en

presencia de oxígeno se oxida a PtO por medio de la Ecuación 6.12. Por lo tanto, en estas condiciones la superficie del catalizador es una mezcla de Pt⁰ y PtO lo que impide que el OCV sea próximo al E_{ORR}^0 . El potencial mixto de la reducción de oxígeno (O₂/H₂O) y de la oxidación de platino (PtO/Pt) disminuye el OCV teórico del cátodo a un máximo de 1,06 V [337].



El potencial del electrodo es un factor importante que determina su composición superficial y con ello la cinética de la reacción electroquímica de interés que ocurra sobre su superficie. A bajos sobrepotenciales la superficie del electrodo será una mezcla de platino puro y óxidos de platino, mientras que a altos sobrepotenciales la superficie del electrodo estará compuesta únicamente por platino metálico. Por lo tanto, la cinética de la ORR no será la misma en los diferentes rangos de potencial. Experimentalmente, puede observarse en los valores de la pendiente de Tafel (Figura 6.4), donde a bajos sobrepotenciales (bajas densidades de corriente, altos potenciales) esta pendiente ronda los 60 mV década⁻¹ y a altos sobrepotenciales (altas densidades de corriente, bajos potenciales) es 120 mV década⁻¹. El cambio de pendiente indica que el mecanismo no es el mismo sobre una superficie Pt/PtO que en una de Pt metálica. En la superficie oxidada la etapa que determina la velocidad de reacción es el proceso con una transferencia de 2 e⁻, mientras que en la superficie metálica la etapa que determina la velocidad de reacción es la transferencia del primer electrón.

6.3. Catalizadores catódicos - Estado del arte

Existen muchos factores que afectan la performance de la capa catalítica del cátodo de una celda de combustible de metanol directo, entre ellos se puede destacar claramente la composición del electrocatalizador, el área superficial electroquímicamente activa, la porosidad, el tamaño y forma de las partículas, la hidrofobicidad del soporte de carbón, la carga de catalizador, la temperatura, presión y tiempo de los tratamientos térmicos, el contenido de PTFE y solución de Nafion[®], la temperatura de entrada del gas, la humedad, la velocidad de flujo, entre otros [338].

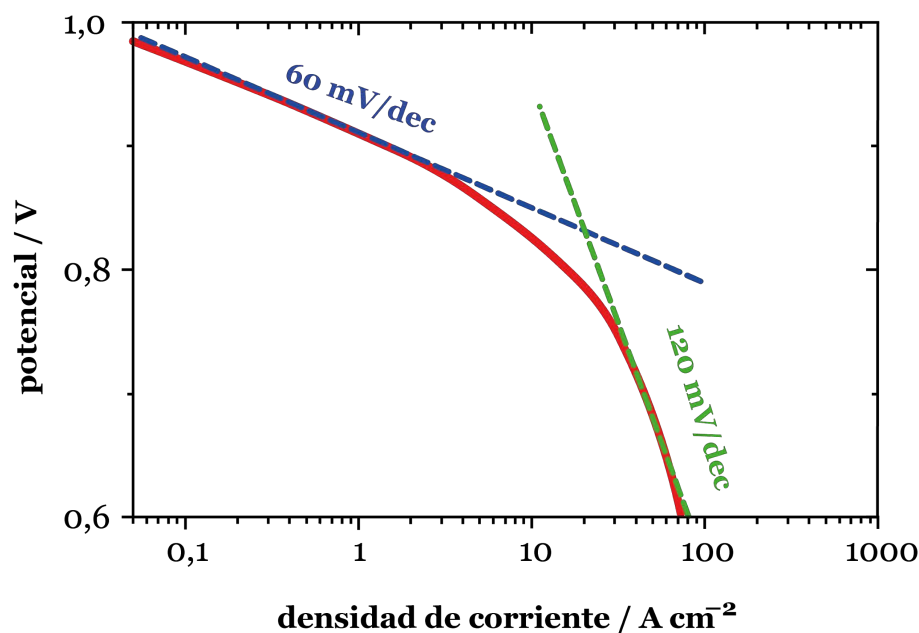


FIGURA 6.4: Representación de la *Pendiente de Tafel* para la ORR sobre Pt.

El platino es el metal con mejor actividad electrocatalítica para la ORR y el catalizador más eficiente y ampliamente estudiado, ya que además de tener buena actividad catalítica presenta buena estabilidad bajo las condiciones de operación de la DMFC. Pero debido a que el platino es un metal precioso, para reducir su costo y aumentar su eficiencia como catalizador es generalmente dispersado sobre diferentes soportes de carbón de alta área superficial. De todos los soportes carbonosos, tales como carbón activado, negro de carbón, nanotubos de carbón, grafeno, grafito y otros materiales grafitizados, el negro de carbón es el que se emplea más comúnmente y el más investigado como soporte de los electrocatalizadores para las celdas de combustible de tecnología PEM. Esto se debe a que el negro de carbón tiene un bajo costo, alta conductividad electrónica, buena estabilidad mecánica y química, alta área superficial y una estructura de poros apropiada [339]. El carbón grafitizado posee mayor resistencia a la corrosión que los no grafitizados [340]. Los soportes de carbón son obtenidos por combustión de materiales carbonosos y, por lo tanto, sus propiedades dependen fuertemente de la naturaleza de la materia prima, de las condiciones de preparación, de los métodos de activación, de la temperatura, tiempo de calentamiento, etc. [341]. Es conocido que los soportes de carbón presentan ciertos grupos funcionales oxigenados tales como carbonilos (C=O), carboxilos ($-\text{COOH}$), fenol (Ph-OH),

anhídrido ((RCO)₂-O), lactónico (-C(CO)OC-), etérico (R-O-R'), etc. [342]. Los grupos superficiales oxigenados pueden actuar como centros activos o de anclaje para generar nanopartículas catalíticas altamente dispersadas. Además, la carga de catalizador, la dispersión y la performance dependen significativamente de la naturaleza de los grupos funcionales presentes en la superficie [343, 344].

Debido al alto costo del Pt, se han desarrollado, en las últimas décadas, una gran variedad de catalizadores alternativos en base Pt para disminuir su contenido y aumentar la actividad electrocatalítica. Además, se han desarrollado una serie de catalizadores sin contenido de metales nobles en su composición [303]. Estos catalizadores alternativos incluyen metales nobles y sus aleaciones, materiales carbonosos, quinonas y derivados, compuestos monocíclicos de metales de transición, calcogenuros de metales de transición, carburos de metales de transición, entre otros.

La actividad catalítica del Pt para la ORR depende fuertemente de la energía de adsorción del O₂, de la energía de disociación del enlace O-O y de la energía de enlace de OH sobre la superficie de Pt. La estructura electrónica del catalizador de Pt (vacancias de la banda d del Pt) y la distancia interatómica Pt-Pt (efecto geométrico) pueden afectar fuertemente esas energías [345]. Los cálculos teóricos de energía de enlace de O y OH sobre muchos metales han demostrado que el Pt posee la actividad catalítica más alta para la ORR, seguidos por el Pd, Ir y Rh, lo que fue demostrado empíricamente (Figura 6.5). Con respecto a los catalizadores en base Pt, los cálculos predicen que estos deben presentar mayores actividades catalíticas que el Pt puro, lo que también ha sido probado experimentalmente [336].

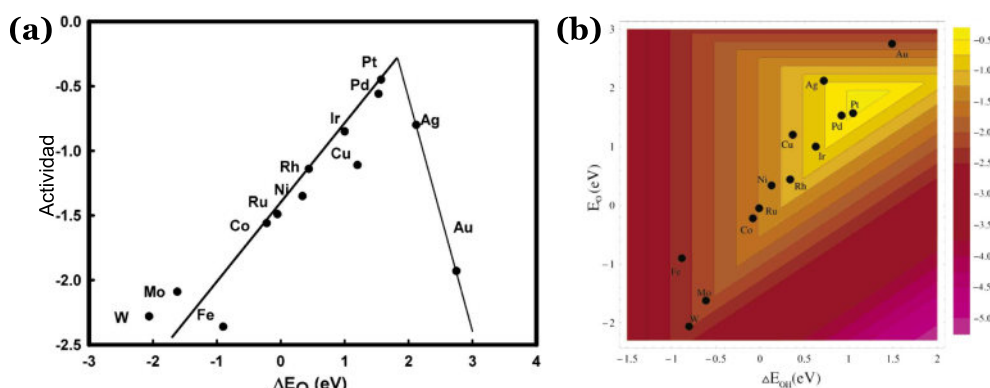


FIGURA 6.5: Actividad para la ORR sobre diferentes metales como función de la energía de enlace (a) del oxígeno y (b) del oxígeno y del OH. Adaptado de [336]

El aumento de la actividad de los catalizadores en base Pt se explica por el cambio en la estructura electrónica, o sea el aumento de la vacancia de la banda d del platino y por efectos geométricos, es decir, la modificación de la distancia interatómica Pt-Pt. Las aleaciones causan la contracción del parámetro de red, generando una distancia Pt-Pt más favorable para la disociación del O_2 adsorbido. La vacancia de la banda d puede aumentarse luego de la aleación, provocando una fuerte interacción metal- O_2 lo que produce un debilitamiento del enlace O-O.

Además del alto costo, el Pt es muy sensible a la presencia de metanol, incluso de pequeñas cantidades, que puede permear del ánodo al cátodo a través de la membrana polimérica (*crossover*). El *crossover* de metanol no sólo disminuye la utilización del combustible, sino que también degrada fuertemente la performance del cátodo (polarización excesiva del cátodo), resultando en una reducción significativa del potencial del cátodo y con ello del voltaje de la celda. Este es un serio inconveniente de la DMFC, que puede resolverse con el uso de materiales catódicos que sean inactivos a la MOR. Se realizan grandes esfuerzos de investigación para mitigar los efectos adversos del *crossover* de metanol, reducir los costos de material catalítico y mejorar la actividad para la ORR principalmente por medio de dos caminos (i) el diseño y síntesis de materiales de cátodo basados en Pt con mayor tolerancia al metanol y mayor actividad para la ORR y (ii) búsqueda de nuevos materiales catódicos sin Pt que sean estables y tolerantes al metanol con actividad para la ORR comparable a la del Pt. Con el objetivo de reducir la carga de Pt y mejorar la cinética de la ORR se han desarrollado una gran variedad de catalizadores bi y trimetálicos en base Pt [346, 347], catalizadores de Pt con estructuras core-shell [348], aleaciones bimetálicas con nanoestructura de poros y huecos [349], nanoestructuras metálicas recubiertas por Pt [350], etc. También se han reportado varios materiales sin contenido de metales preciosos [351], como calcogenuros de metales de transición (óxidos [352], sulfuros [353], seleniuros [354]), monociclos de metales de transición [355], óxidos mixtos de metales de transición e híbridos de grafeno [356, 357], aleaciones en base Pd [358, 359], entre otros.

En cuanto a los materiales catalíticos en base Pt, la actividad para la ORR y la tolerancia al metanol pueden ser mejoradas por combinación con otros metales como Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Bi, Sn, Au, etc. [346]. El tratamiento térmico influye fuertemente en la estabilidad de los materiales catalíticos en su actividad para la ORR. Sin

embargo, el tratamiento térmico puede producir el crecimiento de las nanopartículas, además de mejorar el grado de aleación y provocar cambios en la morfología superficial del catalizador (estados amorfos a estados más ordenados) [339]. No se recomiendan tratamientos térmicos con temperaturas por encima de los 1000 °C debido a la grave sinterización que provoca sobre las nanopartículas. Las propiedades del catalizador también son fuertemente afectadas por el método de síntesis empleado.

Se ha reportado que aleaciones de PtCr sobre C presentan alta actividad para la ORR y baja actividad para la MOR [360, 361, 361, 362]. La disminución de la actividad para la MOR fue atribuida al efecto ensamble, por el cual la dilución de los sitios activos con elementos sin actividad electrocatalítica genera la redistribución de los sitios activos [270] y, debido a que la quimisorción disociativa del metanol requiere la existencia de varios sitios activos adyacentes (al menos tres) [363], la presencia de un segundo metal bloquea la adsorción de metanol sobre los sitios de Pt suprimiendo la MOR. Por otro lado, la adsorción de O₂, que sólo requiere como máximo dos sitios activos de Pt, no se ve afectada por la presencia de un segundo metal. Shukla et al. han observado que el PtFe/C presenta buena actividad para la ORR incluso en presencia de metanol, a diferencia de Pt/C comercial [364]. Yuan et al. obtuvieron un aumento de la densidad de potencia utilizando PtFe/C sintetizado por un método de impregnación en comparación con Pt/C [365]. Scott et al. también encontraron que la combinación de Pt y Fe en diferentes relaciones atómicas obtenidas por método de impregnación presentan no solo mejor actividad catalítica para la ORR sino también mayor estabilidad y tolerancia a la presencia de metanol [366]. La tolerancia al metanol es atribuida a que el Fe en sí mismo no es activo para la MOR y su adición podría bloquear el contacto entre el Pt y el metanol reduciendo su adsorción [367]. Xion et al. compararon, en una celda de combustible, la actividad de nanopartículas del tipo PtCo y PtFe sintetizadas por un método de microemulsión a alta temperatura, encontrando que el PtCo presentaba mejor performance [368]. Salgado et al. también evaluaron la actividad para la ORR de diferentes aleaciones PtCo, tanto en RDE como en DMFC, encontrando mejor actividad electrocatalítica y tolerancia al metanol comparada con Pt comercial [369]. La buena tolerancia al metanol fue atribuida a la baja actividad electrocatalítica del catalizador binario para la MOR. Por el contrario, Siracusano et al. reportaron que el Pt₃Co preparado por método coloidal resultó menos tolerantes a la presencia de metanol. Esto fue atribuido a un

aumento del carácter metálico del Pt en Pt₃Co debido a la transferencia electrónica desde el Co al Pt y la adsorción de CO en el elemento más electropositivo (Co) que promueve la MOR de acuerdo a la teoría bifuncional. Se han sintetizado una serie de catalizadores con diferente contenido de Pt y Ni por medio de ruta química de carbonilo observando que estos catalizadores presentan alta tolerancia al metanol y que el Pt₂Ni presenta la mejor actividad para la ORR en pruebas de celda simple [370]. La baja actividad del PtNi para la MOR se ha atribuido a la composición y al efecto ensamble. Drillet et al. también observaron una mejora de la ORR con PtNi, pero en presencia de metanol se obtuvo potenciales de electrodo más positivos [371]. Empleando Pt₃Ni para la ORR se observó que la actividad del catalizador depende de la forma de las nanopartículas. Se prepararon nanopartículas octaédricas y cúbicas, por medio de método de humidificación incipiente, con facetas (111) y (100), respectivamente y se encontró que el (111) es más electroactivo que las facetas (100) [372, 373] (Figura 6.6). También por medio del método de humidificación incipiente se prepararon catalizadores trimetálicos en base Pt combinado con Co, Cu, Cr y Ni citeseo2006performance y se testearon en celda unitaria presentando performance similar al Pt comercial siendo el Pt₆CoCr el mejor. Chou et al. prepararon catalizadores trimetálicos del tipo PtNiFe con diferentes formas ajustando el contenido de surfactante, presentando en todos los casos mejores actividades para la ORR que el Pt comercial [374]. También se han sintetizados otros catalizadores trimetálicos tales como PtCoMn depositados sobre films delgados nanoestructurados con buenos resultados para la ORR. Zhang et al. sintetizaron catalizadores de Pt en combinación con Ir, Ru, Rh, Pd, Au, Re, y Os, depositados en una monocapa sobre la superficie de Pd (111) y Pd policristalino, obteniendo materiales con mejor actividad para la ORR y con una notable reducción del uso de Pt [375]. Nilekar et al. también sintetizaron una serie de catalizadores para la ORR basados en nanopartículas de Au, Pd, Ir, Rh, o Ru cubiertas con una monocapa de Pt. Las nanopartículas con núcleo de Pd fueron las que tuvieron mejor comportamiento [376]. Aleaciones de PtPd fueron testeadas en RDE obteniendo buena actividad para la ORR y además el buen comportamiento se mantuvo luego de ciclar 1000 veces el potencial [377, 378]. También se ha modificado la superficie de Pt con nitrógeno obteniendo mejor tolerancia al metanol mientras mantiene la actividad para la ORR [379]. La tolerancia al metanol es atribuida a que la modificación de la superficie con N₂ previene la adsorción de metanol sobre el Pt mientras que la adsorción de O₂ no se ve afectada. Greeley et al. demostraron

actividades sobresalientes para la ORR de aleaciones de Pt con Sc e Y del tipo Pt_3Sc y Pt_3Y [380], obteniendo resultados similares con Pt_5Gd y Pt_3Y [381].

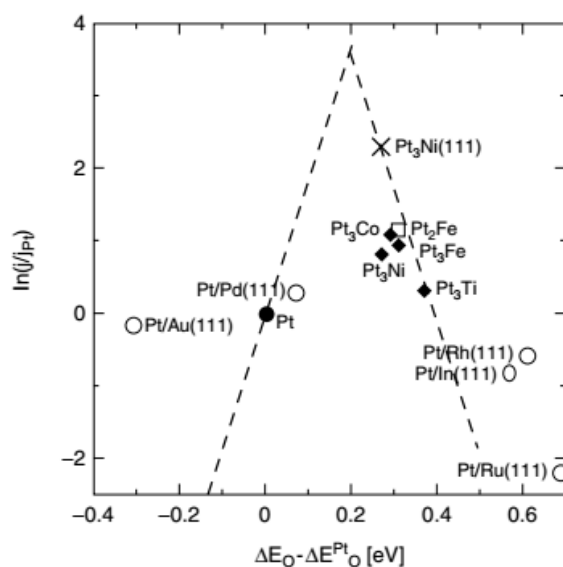


FIGURA 6.6: Medidas de la densidad de corriente cinética relativa del Pt vs. las energías de enlace de oxígeno calculada para diferentes catalizadores bimetalicos en base Pt. La linea punteada representa la curva volcán Sabatier teórica. Adaptado de [302]

Se ha probado la combinación de Pt con óxidos de diferentes metales de transición con mejores actividades para la ORR que el propio Pt comercial, por ejemplo, $\text{Pt-Fe}_3\text{O}_4$ [382], $\text{Pt-CeO}_x/\text{C}$ preparado por un proceso combinado de precipitación y co-impregnación [383], Pt-Ir-IrO_2 , Pt-IrO_2 [384], etc.

Con el fin de emplear la menor cantidad de platino se han desarrollado numerosas nanopartículas con estructura core-shell. Por ejemplo, nanopartículas con una capa de Pt y con un núcleo de Au/Ni/C , Pd/Co/C y Pt/Co/C fueron estudiadas en RDE demostrando mejores actividades para la ORR que Pt comercial [385]. Guo et al. utilizaron como núcleo Au/Pt obteniendo nanopartículas estables y buena actividad para la ORR [386]. Con el fin de disminuir al mínimo el costo de las nanopartículas con Pt, se sintetizaron nanopartículas con núcleo de Cu y Cu-Pt y shell de Pt [387] con mejor actividad tanto específica como másica que con Pt comercial.

Se han utilizado soportes alternativos para los catalizadores catódicos. Yin et al. han sintetizado nanopartículas de platino sobre un soporte de grafito modificado con nitrato de vanadio encontrando que, con sólo un 10 % de Pt, el onset de la ORR se mejora, aumenta la actividad másica y demostrando una buena estabilidad luego del

ciclado de 2000 veces [388]. Huang et al. utilizaron como soporte de partículas de Pt, carbón modificado con TiO_2 , obteniendo mejores resultados que con Pt comercial. Recientemente, el uso de óxido de grafeno (GO) como soporte de catalizadores ha llevado a muchos grupos de investigación desarrollar nuevos electrocatalizadores por diferentes métodos de síntesis [389, 390], obteniendo, por ejemplo, PtCo y PtCr sobre GO con mejores rendimientos para la ORR que con Pt.

Los esfuerzos por desarrollar electrocatalizadores de bajo costo ha llevado a muchos grupos de investigación a estudiar electrocatalizadores para la ORR que no presenten Pt en su formulación. En la actualidad, estos tipos de catalizadores presentan menor actividad que los catalizadores en base Pt para la ORR, pero muchos de ellos presentan la ventaja de tener una alta resistencia a la presencia de metanol en el cátodo. En general, los catalizadores sin Pt deben minimizar la formación de H_2O_2 ya que en muchos casos promueven el camino indirecto para la ORR [391, 392, 393, 394]. Muchos de los catalizadores metálicos presentan baja estabilidad empleados como catalizador catódico, ya que son expuestos a un medio ácido y fuertemente corrosivo [395, 396]. Sin embargo, esta baja estabilidad electroquímica puede ser mejorada significativamente en algunos catalizadores sin Pt mediante tratamientos térmicos [395, 397, 398, 399]. En general muchos de estos catalizadores presentan baja durabilidad y vida útil [400, 401]. Para muchos de estos catalizadores, la naturaleza de los sitios activos es aún desconocida. La mejora en el conocimiento de los sitios activos de catalizadores sin Pt podría facilitar el desarrollo de nuevos electrocatalizadores de esta familia con mejor actividad catalítica para la ORR.

Se han formulado materiales catódicos sin Pt en base a macrociclos de metales de transición. Estos presentan una actividad catalítica razonable y marcada selectividad para la ORR con alta tolerancia al metanol [402, 338, 403, 404]. Se han reportado, muchos catalizadores en base monociclo como potenciales reemplazantes a los catalizadores catódicos de platino, particularmente los FeTMPP-CL. Se ha probado que el FeTMPP-CL sobre un soporte de negro de carbón tratado a $800\text{ }^\circ\text{C}$ presenta una actividad comparable con Pt debido a su tolerancia al metanol [402]. Se ha demostrado que los tratamientos térmicos disminuyen la resistividad eléctrica de estos catalizadores y por ende mejoran la performance de la celda de combustible [403, 404]. Schilling et al. mejoraron el área electroquímicamente activa de FeTMPP-Cl con la incorporación de nanotubos de carbón [405, 406]. Otro catalizador promisorio para reemplazar

al Pt es la ftalocianina de hierro (FePc). Beranton et al. reportaron una actividad catalítica de FePc comparable con Pt y marcada tolerancia al metanol. Sin embargo, encontraron que presenta muy baja estabilidad en medio ácido [407, 408]. Este mismo grupo de investigación también estudió el complejo que forma la fenantrolina con el hierro soportado sobre carbón y tratado térmicamente, encontrando que presenta buena actividad para la ORR [409]. Algunos catalizadores de monociclos de Co han sido reportados como potenciales reemplazantes del Pt debido a su estabilidad y actividad para la ORR [410, 411, 412, 413, 414, 415]. Li et al. estudiaron la carga de Co óptima en el catalizador Co-N/C [412, 413]. Se encontró que el monociclo binario de Fe y Co tratado a 700 °C posee una alta actividad para la ORR debido a que favorece el camino de reacción directo mediante la transferencia de 4 electrones [412]. El uso de derivados de cianamida para catalizadores M-N-C presenta una marcada mejora en la actividad catalítica para la ORR [416]. Otros catalizadores tratados térmicamente del tipo FeTPP, CoTPP, and Co/FeTPP se han estudiado [415, 355], encontrando que el Co/FeTPP presenta la mejor actividad para la ORR, aunque el CoTMPP presenta el mejor rendimiento cuando es sometido a un ambiente con alto contenido de metanol.

Se han investigado una gran variedad de óxidos de metales de transición como potenciales materiales electroactivos para la ORR, entre ellos óxidos de Zr, que son catalizadores estables y con buena actividad electrocatalítica [395, 417]. También se estudiaron óxidos de Ir [418] con buena estabilidad en medio ácido, razonable actividad para la ORR y buena tolerancia al metanol. Los óxidos de Ti han sido estudiados para la ORR [396, 419, 420], encontrando que el TiO₂ sintetizado a temperaturas del orden de los 1000 °C es estable en medio ácido.

Otra familia de catalizadores sin Pt en su composición son los calcogenuros, por ejemplo, de iridio [397, 398]. Se sintetizaron por medio de métodos de precipitación diferentes sulfuros de iridio con variación en la relación atómica encontrando que el Ir_{0.5}S/C obtuvo mejores resultados para la ORR. Lee et al. investigaron aleaciones de Ir con Co sintetizadas por método de impregnación y determinó por RDE que la ORR transcurre principalmente por el camino directo obteniendo como producto de la reducción H₂O. Además, presentó buena tolerancia al metanol [399]. Resultados similares se encontraron para aleaciones de Ir con V [421].

Los catalizadores en base Pd son estudiados para la ORR, tanto en medio

ácido como alcalino. Se ha encontrado que en medio ácido no suelen presentar la estabilidad necesaria, pero mediante la modificación del soporte, por ejemplo, con WO_3 [422, 423] y la aleación con otros elementos como Fe mejoran la estabilidad y la actividad catalítica para la ORR es comparable con Pt. También se han evaluado otras combinaciones bimetálicas en base paladio, por ejemplo, PdCo [424, 425, 426, 427, 428], PdCr [426], PdNi [426, 429], PdTa [426], PdCu [430, 431], encontrando que la actividad electrocatalítica mejora significativamente.

6.4. Síntesis

Los materiales sintetizados para ser utilizados como catalizadores catódicos fueron preparados por diversos métodos de síntesis química. Se obtuvieron catalizadores en base Pt soportados sobre negro de carbón (Vulcan XR-72®) mediante el *Método de Poliol*, *Método de Poliol Asistido por Microondas*, *Método de Aleación* y por *Método de Impregnación*.

El soporte carbonoso fue tratado previo a ser usado en las síntesis mediante un procedimiento de oxidación en una solución de HNO_3 al 70 % a 140 °C durante 2 h [136, 432].

A continuación, se describe brevemente como se llevaron a cabo los diferentes procedimientos de síntesis química para la obtención de los catalizadores catódicos para la ORR presentados en este capítulo.

6.4.1. Método de poliol

En este caso se empleó etilenglicol (eg) como medio de reacción y agente reductor. En principio se disolvieron, separadamente, los precursores metálicos en eg. Luego, en un balón de síntesis de tres bocas se preparó un dispersado del Vulcan en eg y se lo agitó durante 30 min en ultrasonido. Previo a la síntesis, todas las soluciones de los precursores metálicos y el dispersado de Vulcan en eg fueron desoxigenados mediante el burbujeo con N_2 . Toda la síntesis se llevó a cabo en atmósfera de N_2 . Se agregaron al balón de síntesis las soluciones de los precursores metálicos y se agitó vigorosamente durante 4 horas. Posteriormente, se ajustó el pH a 13 mediante el

agregado gota a gota de una solución de NaOH en eg. Debido a que el eg no es un agente reductor fuerte se elevó la temperatura de reacción hasta los 197 °C y se mantuvo a reflujo. El aumento de temperatura se llevó a cabo a una velocidad de 6,7 °C min⁻¹ hasta alcanzar la temperatura deseada y luego se mantuvo esta temperatura durante 2 h en constante agitación y burbujeo de N₂. Luego se dejó enfriar y se aisló el sólido obtenido mediante filtración en vacío. El sólido fue lavado vigorosamente con agua MilliQ® y secado en estufa durante 12 h [136, 433].

Los catalizadores sintetizados por este método fueron denominados **EG**. Se han preparado los catalizadores *PtCo/C EG1*, *PtCo/C EG2* y *PtCoRu/C EG*. En la Figura 6.7 se describe el procedimiento de síntesis por el Método Poliol ejemplificado con el caso de *PtCoRu/C EG*.

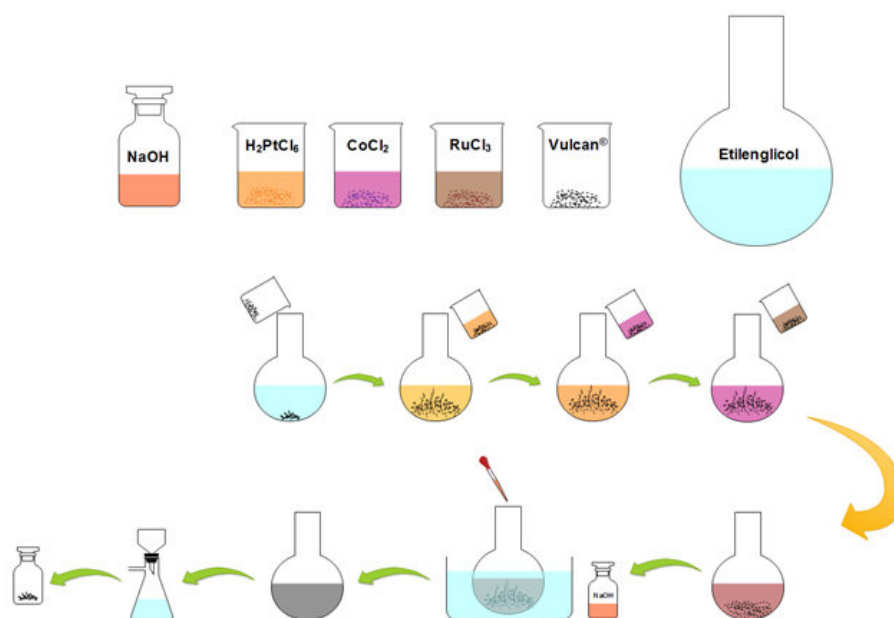


FIGURA 6.7: Esquema del procedimiento de síntesis por el *Método poliol*. Síntesis del catalizador PtCoRu/C.

6.4.2. Método de poliol asistido por microondas

En este método se utilizó también etilenglicol como agente reductor y medio de reacción. En primer lugar, se prepararon separadamente los dispersados de los precursores metálicos y se agitó cada uno en ultrasonido para disolver completamente los sólidos. En un balón de reacción se colocó el Vulcan empleado como soporte de los catalizadores y luego de adicionar el etilenglicol se mantuvo en ultrasonido para

lograr el dispersado. Posteriormente se agregó al balón de reacción las soluciones de los precursores metálicos. Se ajustó el pH mediante el agregado gota a gota de una solución de NaOH en eg hasta obtener un pH cercano a 13. Se mantuvo en ultrasonido durante 30 min y luego se colocó el balón de reacción dentro de un microondas convencional y se irradió durante 70 s. Finalmente, se filtró a vacío y el sólido obtenido fue lavado vigorosamente con agua MilliQ[®] y secado en estufa durante 12 h [136].

El catalizador sintetizado por este método de síntesis fue denominado **MW**. Se ha preparado el catalizador *PtCoRu/C MW*. En la Figura 6.8 se describe el procedimiento llevado a cabo para la síntesis del *PtCoRu/C MW*.

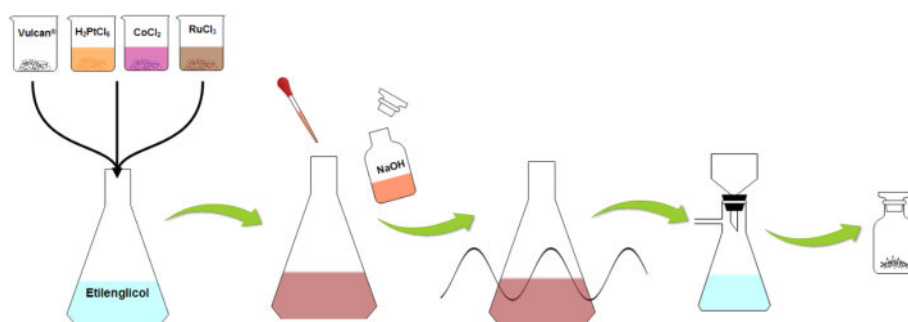


FIGURA 6.8: Esquema del procedimiento de síntesis por el *Método poliol asistido por microondas*. Síntesis del catalizador *PtCoRu/C*.

6.4.3. Método de aleación

Para la síntesis de los catalizadores, por este método, se utiliza como base un catalizador comercial de Pt, sobre el que se depositan los co-catalizadores. Primero, se dispersa en agua *Pt/C* y se agita durante 15 min en ultrasonido. Luego, se mantiene en vigorosa agitación durante todo el procedimiento. Se ajusta el pH a 8 mediante el agregado progresivo de una solución de NH₄OH. Luego se agregan los precursores metálicos adecuados y se acidifica el medio de reacción con el agregado de una solución de HCl hasta alcanzar un pH de 5,5. Se deja en agitación durante 1 h y luego se filtra en vacío para aislar el sólido. Este último se lava vigorosamente con agua MilliQ[®] y se seca en estufa durante 12 h. Finalmente, se lleva a cabo un proceso de reducción química a altas temperatura en atmósfera de H₂ como agente reductor. El polvo es colocado en una navecilla dentro de un horno tubular tipo libro con atmósfera H₂N₂ y se calienta a 900 °C durante 1 h [136].

Los catalizadores sintetizados por este método de síntesis fueron denominados **AM**. Se han preparado los siguientes catalizadores: *PtCo/C AM1*, *PtCo/C AM2*, *PtFe/C AM1* y *PtFe/C AM2*. En la Figura 6.9 se representa esquemáticamente el procedimiento llevado a cabo para sintetizar el catalizador *PtCo/C AM* como ejemplo del método de síntesis.

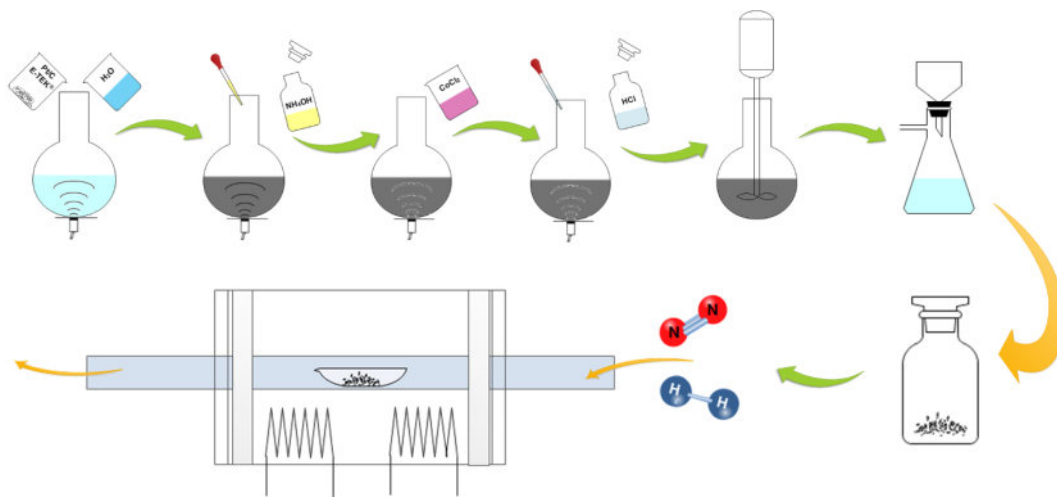


FIGURA 6.9: Esquema del procedimiento de síntesis por el *Método de aleación*. Síntesis del catalizador *PtCo/C*.

6.4.4. Método de Impregnación

Este procedimiento se ha explicado en detalle en la Sección 5.4. En resumen, se disuelven los precursores metálicos en etilenglicol y se prepara un dispersado de Vulcan[®] también en etilenglicol, ya que este es el medio de reacción. Todas las soluciones son desoxigenadas con N₂ previo a la síntesis. La síntesis se lleva a cabo en atmósfera de N₂ y con agitación por ultrasonido durante todo el proceso. Como agente reductor se utiliza NaBH₄ el cual por ser un reductor fuerte permite llevar a cabo la síntesis a temperatura ambiente. En el balón de síntesis, se ajusta el pH del dispersado de Vulcan[®] a 10 con NH₄OH y se agrega una pequeña cantidad de la solución del precursor de Pt seguido por una pequeña cantidad de NaBH₄ para crear los núcleos donde crecerán las nanopartículas. Luego se agregan el resto de los precursores y el remanente del de Pt y del NaBH₄. Se deja reaccionar por 2 h y se filtra en vacío para aislar el sólido, el cual es lavado vigorosamente con agua MilliQ[®] y secado en estufa por 12 h [434, 137].

Los catalizadores sintetizados por este método de síntesis fueron denominados **Ar**. Se han preparado los siguientes catalizadores: *PtCo/C Ar*, *PtFe/C Ar*, *PtCoRu/C Ar* y *PtFeRu/C Ar*. A modo de ejemplo, en la Figura 6.10 se representa esquemáticamente el procedimiento llevado a cabo para sintetizar el catalizador *PtCoRu/C Ar*.

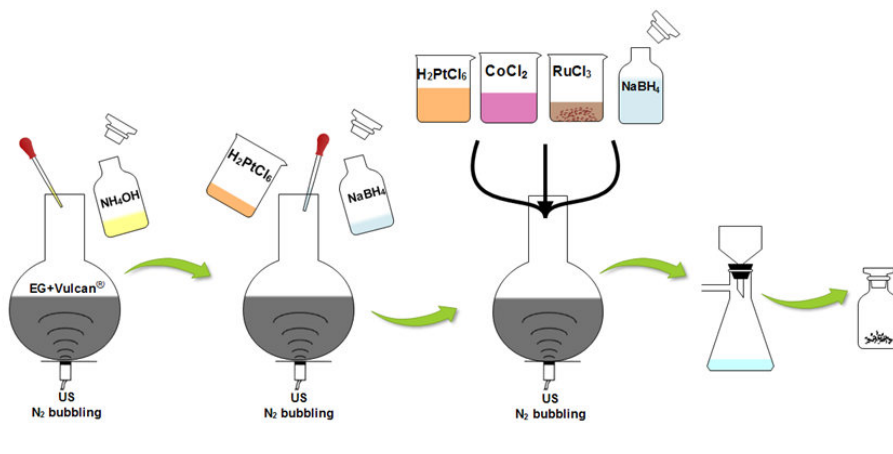


FIGURA 6.10: Esquema del procedimiento de síntesis por el *Método de Impregnación*. Síntesis del catalizador *PtCoRu/C*.

6.5. Caracterización física

Los materiales sintetizados como electrocatalizadores para la ORR fueron analizados por espectrometría de rayos X dispersivo en energías (EDS) con el propósito de determinar la composición química global de los materiales obtenidos. Los EDS mostraron que los métodos de síntesis que utilizaron etilenglicol como agente reductor, tanto con calentamiento convencional a reflujo (EG) como el asistido por microondas (MW), no han logrado depositar los metales constitutivos del catalizador en las proporciones que se fijaron en el diseño del material, distando la composición nominal de la real. Algo similar ocurrió con el método de reducción con H_2 (AM), en el cual el contenido de los metales que acompañan al Pt en cada uno de los catalizadores ha sido muy inferior al deseado en el diseño de la síntesis.

La deficiencia en la reducción de los precursores metálicos en el método poliol (EG y MW) puede ser debido a que el agente reductor utilizado (agente reductor suave-medio) no es lo suficientemente energético para lograr reducir todos los precursores metálicos o no se ha empleado cantidad suficiente de reductor. Esto a pesar de que

la síntesis se ha llevado a cabo en condiciones de temperaturas elevadas (a reflujo) para propiciar que el proceso de reducción fuese lo más eficiente posible. Por lo tanto, los catalizadores PtCo/C EG1, PtCo/C EG2, de relación atómica nominal 75:25 y 17:83 resultaron en 84:16 y 91:9, respectivamente. En el caso del AM, el procedimiento por el cual se lleva a cabo la síntesis, es de esperar que los precursores metálicos de los elementos que acompañan al Pt se pierdan en parte durante el proceso ya que se impregna el catalizador Pt/C con una solución de los precursores y antes del proceso de reducción química el dispersado es filtrado, momento en el cual, es altamente probable que parte de los precursores se pierda. En este caso, los catalizadores PtCo/C AM1 y PtFe/C AM1 con relaciones atómicas normales de 75:25 y los PtCo/C AM2 y PtFe/C AM2 con 25:75 resultaron en 93:71, 70:30, 75:25 y 55:45, respectivamente.

En el caso de los catalizadores sintetizados por el método Ar, empleando como agente reductor fuerte NaBH_4 sumado al agente débil etilenglicol y asistido por ultrasonido, el método resultó muy confiable, fácilmente escalable, altamente reproducible y con gran congruencia entre las composiciones nominales y las obtenidas en la síntesis. En el caso de los catalizadores bimetálicos, PtCo/C Ar y PtFe/C Ar se logró que las composiciones sean cercanas a 75:25 mientras que los trimetálicos presentan la composición deseada de 33:33:33 aproximadamente.

Por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) se evaluó la morfología y la distribución de tamaños de las nanopartículas soportadas sobre negro de carbón. En todos los casos, independientemente del método, se ha logrado depositar de forma bien distribuida sobre el soporte las nanopartículas con observación de poca aglomeraciones y distribuciones de tamaños muy estrechas, lo que significa que el soporte ha tenido una gran distribución de puntos de anclaje y que la coalescencia de las nanopartículas ha sido mínima. Sin embargo, y como es de esperar por el tratamiento térmico a temperaturas elevadas, el método AM ha presentado una distribución de tamaño más ancha con la presencia de ciertas aglomeraciones de partículas (Figura 6.11(a) y 6.11(b)). Por otra parte, los métodos de poliol y Ar (Figuras 6.11(c) y 6.11(d)) han generado nanopartículas con tamaño muy bien definido, distribuciones de tamaño de partículas muy angostas y una dispersión muy homogénea de las nanopartículas por todo el soporte del catalizador, siendo los catalizadores desarrollados por el método Ar (Figura 6.11(d)) los que presentan estas características de forma más marcada. Además, el tamaño de partícula promedio

obtenido con el método AM es ~ 5 nm mientras que los del método poliol y Ar se encuentran entre $\sim 3 - 4$ nm. Como se describió anteriormente el tratamiento térmico a altas temperaturas del método AM claramente genera partículas sensiblemente mayores a los otros métodos de síntesis, pero se debe tener en cuenta que, en todos los casos independientemente del método de síntesis, el tamaño promedio de partícula obtenido es pequeño y muy adecuado para la ORR.

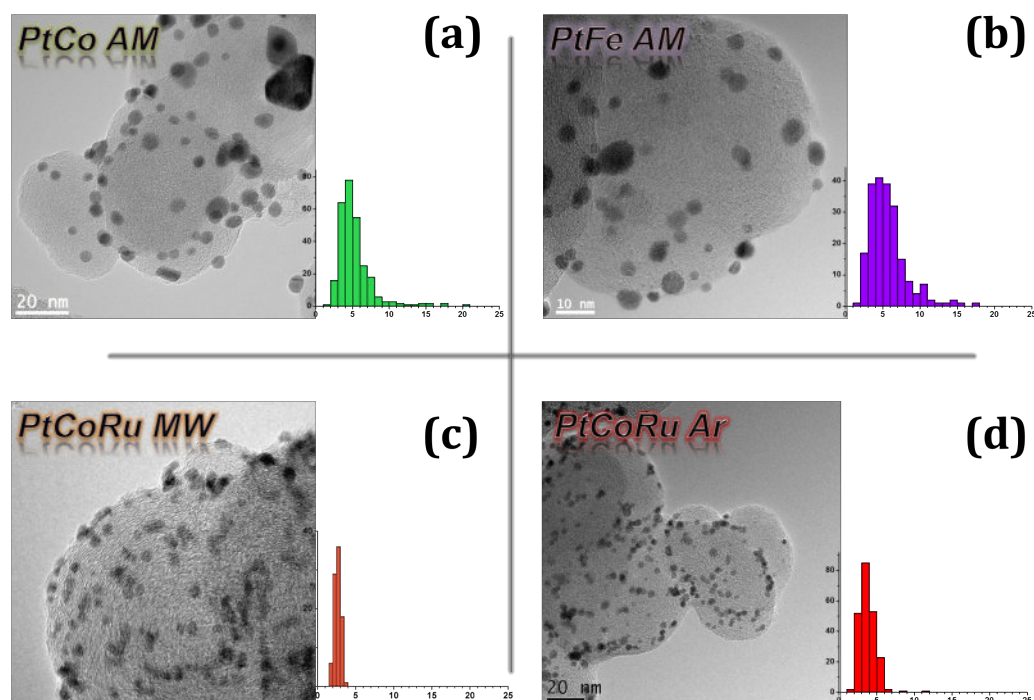


FIGURA 6.11: Imágenes de microscopia TEM de alta resolución junto a los histogramas de la distribución de tamaño de partícula correspondientes. (a) PtCo AM, (b) PtFe AM, (c) PtCoRu MW y (c) PtCoRu Ar.

Los materiales sintetizados fueron estudiados por espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS), también conocida como espectroscopia electrónica para análisis químico (ESCA) para analizar la composición química de superficie y el estado de oxidación de sus elementos constitutivos.

El análisis de composición de superficie obtenido por XPS utilizó como fuente de excitación de rayos X un ánodo Al/Mg estándar y un analizador de energía de electrones electrostático hemisférico. Para el análisis, las muestras en polvo se extendieron sobre una cinta de carbono adhesiva y el pico de C 1s a 284,5 eV se usó como referencia para calibrar la escala de energía de enlace [136, 137, 434].

La composición de la superficie de los catalizadores se determinó midiendo los picos del fotoelectrón Pt 4*f*, Co 2*p*, Fe 2*p* y Ru 3*d*.

En la Figura 6.12 se muestran los espectros de la señal Pt 4*f* para los catalizadores PtCo/C AM1 (6.12a), PtCoRu/C MW (6.12b), PtCoRu/C EG (6.12c) y PtCo/C EG1 (6.12d). Cada uno de estos espectros elementales está compuesto por dos picos idénticos que corresponden a la división spin-órbita Pt 4*f*_{7/2} y Pt 4*f*_{5/2}. Se identificaron hasta tres componentes en cada espectro que se atribuyen a especies elementales de Pt (0) y Pt-óxidos, presumiblemente PtO y PtO₂.

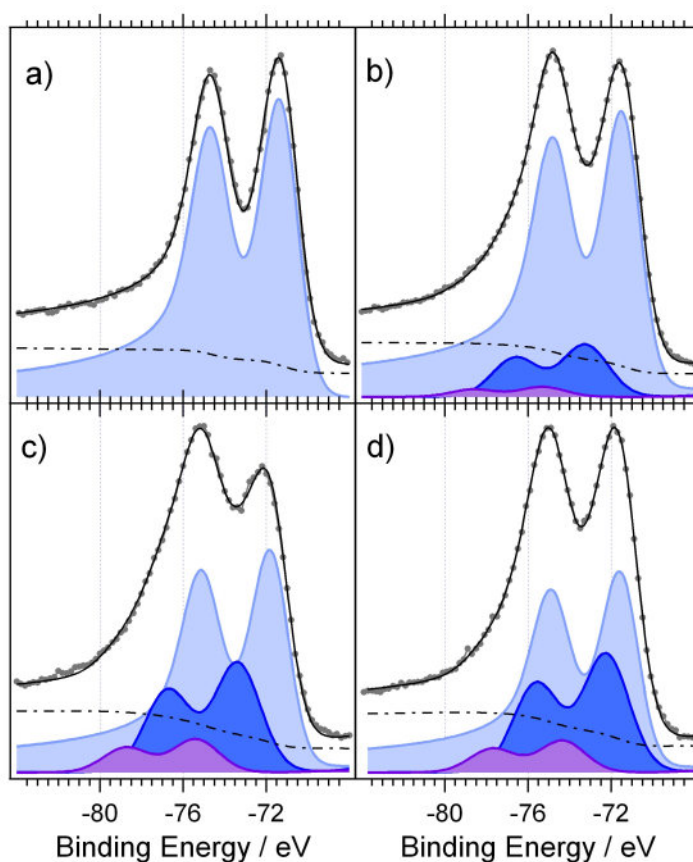


FIGURA 6.12: Espectros XPS del Pt 4*f* de catalizadores catódicos. (a) PtCo/C AM1, (b) PtCoRu/C MW, (c) PtCoRu/C EG y (d) PtCo/C EG1.

El espectro de Pt para los catalizadores AM muestran un único pico a BE $\sim 71,2$ eV, que puede ser asignado a Pt (0), lo que indica que el Pt superficial en los catalizadores AM sólo está presente como Pt metálico (Figura 6.12(a)). Como puede esperarse, los catalizadores de AM sometidos a una atmósfera de H₂/N₂ a alta temperatura permiten obtener Pt metálico [435].

El espectro Pt 4f de PtCoRu/C MW que se muestra en la Figura 6.12(b) puede desconvolucionarse en tres componentes con energías de enlace a 71,2 eV asignadas a Pt (0), 72,5 eV a PtO y 74,0 eV a PtO₂ [313]. La contribución relativa de la señal de Pt-óxidos a la señal de Pt 4f total es inferior al 15 %. Puede verse que el método de poliol con calentamiento asistido por microondas produce una mayor cantidad de especies reducidas de Pt que implican menos cantidad de PtO_x superficial, como se muestra en el espectro XPS.

La contribución relativa de la señal de Pt-óxidos a la señal de Pt 4f total, aumenta en aquellos catalizadores obtenidos por el método EG, alcanzando casi el 40 % del total. En estos catalizadores, Figura 6.12(c) y 6.12(d), al igual que en el método MW, se observan los picos correspondientes a PtO y PtO₂.

Es importante destacar que los componentes adicionales al Pt (0) se desplazan 1 eV hacia estados más enlazados en ambos trimetálicos PtCoRu/C (MW y WG) con respecto a los valores nominales de PtO y PtO₂. Este cambio ya ha sido reportado en la literatura [436, 437]. Jung et al. [438], analizando las películas delgadas de óxido de Pt en la región del nivel del núcleo de Pt 4f, también informaron un componente a 73,3 eV adscrito a la formación de un óxido intermedio, probablemente similar a Pt₂O₃.

Con respecto al Ru, los espectros XPS de los catalizadores PtCoRu/C se analizaron en la región del pico del nivel del núcleo Ru 3d, que se solapa parcialmente con el pico del nivel del núcleo de C 1s. Cada uno de estos espectros elementales está compuesto por dos picos idénticos para Ru, que corresponden a la división spin-órbita 3d_{5/2} y 3d_{3/2} (con intensidades relativas 3:2), y para C un pico único 1s, para cada componente. Para PtCoRu/C MW y PtCoRu/C EG, los espectros XPS de Ru se muestran en las Figuras 6.13(a) y 6.13(b), respectivamente. Se identificó un único componente de Ru 3d a BE = 281 eV para el catalizador PtCoRu/C MW, y a BE = 281,5 eV para el catalizador PtCoRu/C EG (la existencia de un solo componente también se corroboró midiendo el pico Ru 3p. Los picos Ru 3d para el catalizador PtCoRu/C MW se pueden asignar a RuO₂ (280,8 eV), y aunque en el catalizador PtCoRu/C EG se desplaza de la energía de enlace masivo de RuO₂, aún se lo puede asignar debido a efectos de estado final como consecuencia del pequeño tamaño de NP [439]. Este efecto de estado final produce cambios de energía de enlace a estados más

enlazados. Estos cambios del nivel de núcleo en pequeñas nanopartículas metálicas sobre sustratos conductores pobres provienen de la carga positiva que permanece en la NP una vez creado el par electrón-hueco durante el proceso de fotoemisión, ya que esta carga no se neutraliza en un lapso relevantes para la fotoemisión, debido a la débil interacción NP-sustrato.

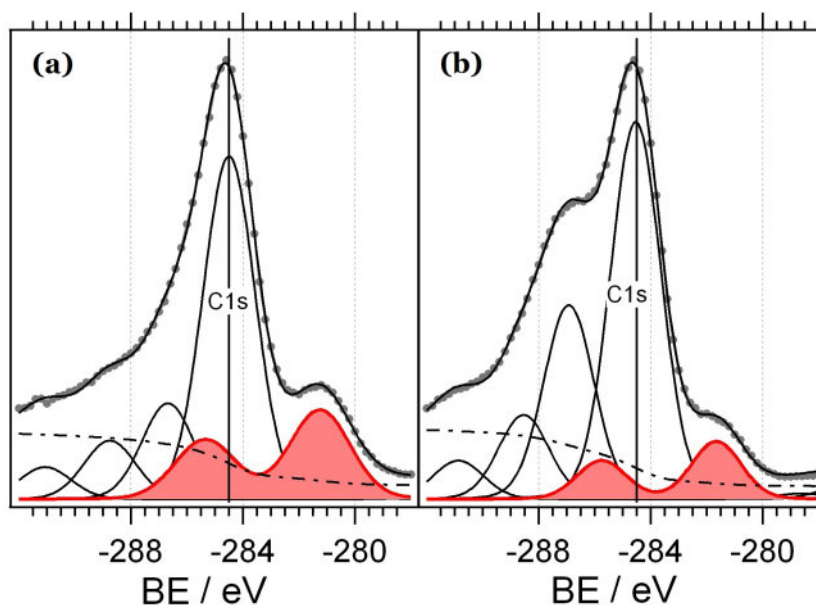


FIGURA 6.13: Espectros XPS del *Ru 3d* de catalizadores catódicos.
(a) PtCoRu/C MW y (b) PtCoRu/C EG.

Además del único componente *Ru 3d*, en las Figuras 6.13(a) y 6.13(b), se trazan varios componentes *C 1s*. La deconvolución de *C 1s* muestra cuatro picos únicos, a ca. 284,5 eV, 287 eV, 288,5 eV y 291 eV, que podrían asignarse de acuerdo con los valores crecientes de energía de enlace: C=C (284,45 eV) y C-C (285,3 eV) para la señal a 284,5 eV; C-O (286,9 eV) y >C=O (287,2 eV) para la señal a 287 eV; -COO (288,96 eV) para el pico a 288,5 eV; y grupo éster (292,3 eV) para el pico a 291 eV [440, 441].

Los espectros XPS de Co de los catalizadores sintetizados exhiben picos con energías de enlace que pueden asignarse a Co (0) (778,3 eV), Co(OH)₂ (781 eV) y CO₃O₄ o CoO a (780,3 eV) [313].

Los espectros fotoelectrónicos de rayos X de Pt 4*f*, Co 2*p*, Fe 2*p* y Ru 3*d* de PtCoRu/C y PtFeRu/C sintetizados por el método Ar se muestran en las Figuras 6.14(a)-(f).

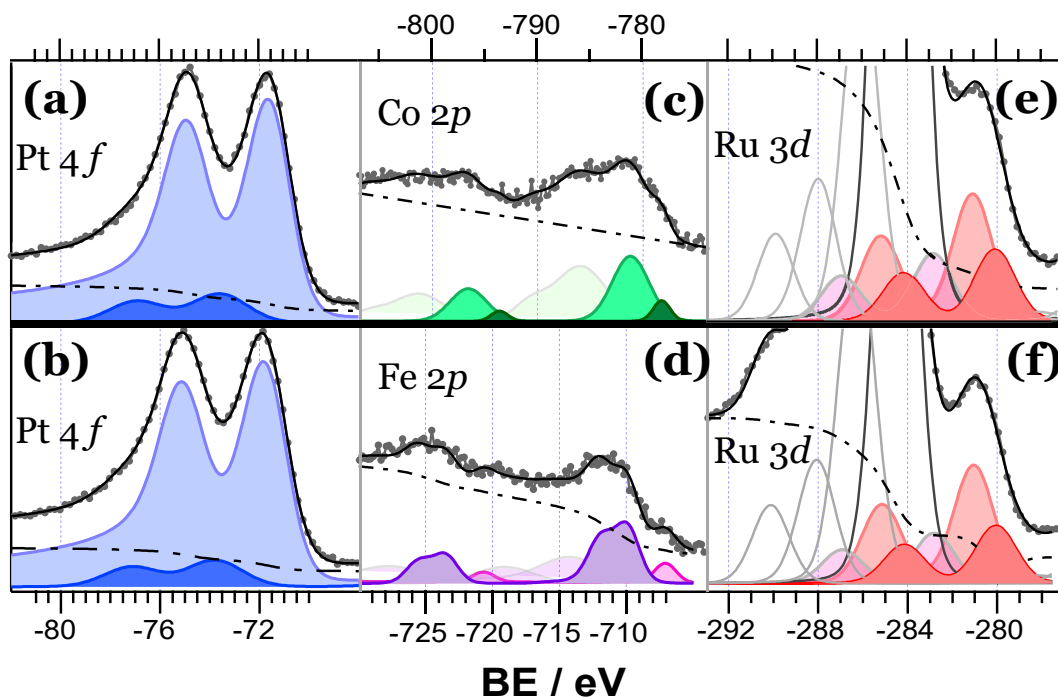


FIGURA 6.14: Espectros XPS de catalizadores trimetálicos sintetizados por el método Ar. Imagen superior correspondiente a PtCoRu/Ar y la inferior a PtFeRu/C ar. Se muestran los espectros XPS de: (a) y (b) $Pt\ 4f$, (c) $Co\ 2p$, (d) $Fe\ 2p$, (e) y (f) $Ru\ 3d$.

Para todos los catalizadores sintetizados por el método Ar, los espectros $Pt\ 4f$ podrían deconvolucionarse en dos pares de dobletes. Los picos de $Pt\ 4f_{7/2}$ a BE 71,9 eV para ambos catalizadores trimetálicos, PtFeRu/C (Figura 6.14a) y PtCoRu/C (Figura 6.14b), podrían asignarse a Pt (0). Vale la pena señalar que, al igual que los trimetálicos analizados anteriormente, los picos se desplazan 1 eV hacia estados más enlazados con respecto al valor nominal de Pt masivo. El segundo pico de $Pt\ 4f_{7/2}$ para PtFeRu/C a BE = 73,9 eV y 73,7 eV para PtCoRu/C podría atribuirse a la formación de un óxido intermedio entre Pt (II) y Pt (III), como ya se ha informado en la literatura [136, 442].

Con respecto a Ru, a pesar de la superposición con el pico $C\ 1s$, los picos del fotoelectrón $Ru\ 3d$ se deconvolucionaron en dos picos dobles. Los picos $Ru\ 3d_{5/2}$ a BE = 280,1 eV y 280,2 eV para PtFeRu/C (Figura 6.14e) y PtCoRu/C (Figura 6.14f), respectivamente, se asignan a Ru (0) y el pico a BE = 281,1 eV y a 281,3 eV a Ru (IV), probablemente como RuO_2 . El cambio del valor 280,8 eV para Ru (IV) masivo también podría atribuirse a efectos de estado final debido al pequeño tamaño de NP [136]. Además, se pueden identificar un pico satélite a ca 3 eV más alto que

el valor para el pico principal Ru (IV). En la Figuras 6.14e y 6.14f, se trazan varios componentes de C 1s, como se describió para los trimetálicos sintetizados por los métodos de poliol.

Los espectros XPS de Co 2p y Fe 2p (Figura 6.14c y 6.14d) de los catalizadores Ar exhiben un patrón complejo tanto para Co 2p como para Fe 2p, cada uno de ellos apenas puede deconvolucionarse en tres picos en la región de Co 2p_{3/2} alrededor de 778-781 eV compuesto de fotoelectrones de Co (0), Co (II) y Co (III). En referencia a los espectros de Fe 2p, también fue posible identificar hasta tres picos en la región de Fe 2p_{3/2} a alrededor de 711 y 724 eV con señales compuestas de fotoelectrones de Fe (0), Fe (II) y Fe (III).

En todos los catalizadores sintetizados por el método Ar, el Pt se encuentra principalmente como Pt (0), mientras que Co y Fe están en gran medida como óxidos de Co o Fe (II y III) y Ru principalmente como RuO₂.

En todos los casos, los espectros se ajustaron usando una función de Voigt para cada pico más un fondo de tipo Shirley. En cada espectro se muestran las intensidades ajustadas totales junto con las experimentales.

6.6. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica de los catalizadores sintetizados para la electroreducción de oxígeno se llevó a cabo en una celda de vidrio convencional de tres electrodos. Para mayor descripción véase Sección 4.4. En este caso, se utilizó la técnica del electrodo de disco rotante (RDE), debido a la baja solubilidad del oxígeno en soluciones acuosas [240]. Para la preparación del electrodo de trabajo se utilizó la metodología de capa delgada (ver Sección 5.6) y se utilizó como electrolito soporte una solución de H₂SO₄ 0,5 M. Todas las experiencias que se muestran en este capítulo fueron llevadas a cabo a temperatura ambiente y a una velocidad de rotación del RDE de $\omega = 2000$ rpm, salvo que se indique lo contrario.

Se evaluó la ORR por medio de la técnica voltamperométrica de barrido lineal de potencial (LSV) empleando un RDE de carbón vítreo debido a que las características hidrodinámicas y de transporte de materia se encuentran bien definidas y la

densidad de corriente en el disco se supone uniforme (ver Sección 4.6.4).

El electrodo de trabajo fue preparado siguiendo el procedimiento descrito en la Sección 5.6, el cual resumidamente consiste en depositar una pequeña cantidad de la tinta catalítica sobre el RDE de carbón vítreo. Se deja secar la tinta para luego colocar un pequeño volumen de solución de Nafion[®] en metanol. Nuevamente se deja secar para que se forme una pequeña película de Nafion[®], sobre la capa catalítica, la cual pretende simular de una forma más realista lo que ocurre en el cátodo de la DMFC. Adicionalmente, la película de Nafion[®] le otorga mayor estabilidad a la capa catalítica durante toda la experiencia impidiendo que parte de ésta se desprenda del RDE.

En la primera parte de esta sección se presenta, a modo de ejemplo, la evaluación electroquímica que se realizó para todos los materiales catalíticos sintetizados. La Figura 6.15 muestra el gráfico de LSV del *Pt/C* comercial realizado en una solución de H₂SO₄ 0,5 M saturada con O₂. El barrido se realizó a 0,05 V s⁻¹ desde E_i = 1 V a E_f = 0 V mientras el RDE giraba a velocidad constante de $\omega = 2000$ rpm. Se puede distinguir tres regiones denominadas en la figura como **Región A**, **Región B** y **Región C**, en las cuales la ORR se encuentra gobernada por diferentes fenómenos. A bajo sobrepotenciales, $\sim 1,0$ V a 0,9 V, **Región A**, la reacción se encuentra dominada principalmente por un control cinético. Posteriormente en la ventana de potencial que va de $\sim 0,9$ V a 0,55 V, **Región B**, la reacción se ve controlada principalmente por un control mixto cinético y difusional. Finalmente, en la región que se extiende hasta 0 V el control es principalmente difusional y donde puede observarse que la corriente tiende a volverse constante llegando a la denominada corriente límite, la cual es la corriente máxima que puede obtenerse bajo las condiciones de la experiencia.

En la Sección 4.6.4 se presentaron las ecuaciones que describen cada región de la LSV para la ORR. La corriente límite (i_d), correspondiente a la **Región C** de la Figura 6.15, puede determinarse a partir de la Ecuación 6.13. La i_d está relacionada de forma lineal con $\omega^{1/2}$, mediante la constante de Levich (B) la cual está constituida por el producto de ciertos parámetros conocidos.

$$i_d = 0,620nFACD^{2/3}\nu^{-1/6}\omega^{1/2} = BC\omega^{1/2} \quad (6.13)$$

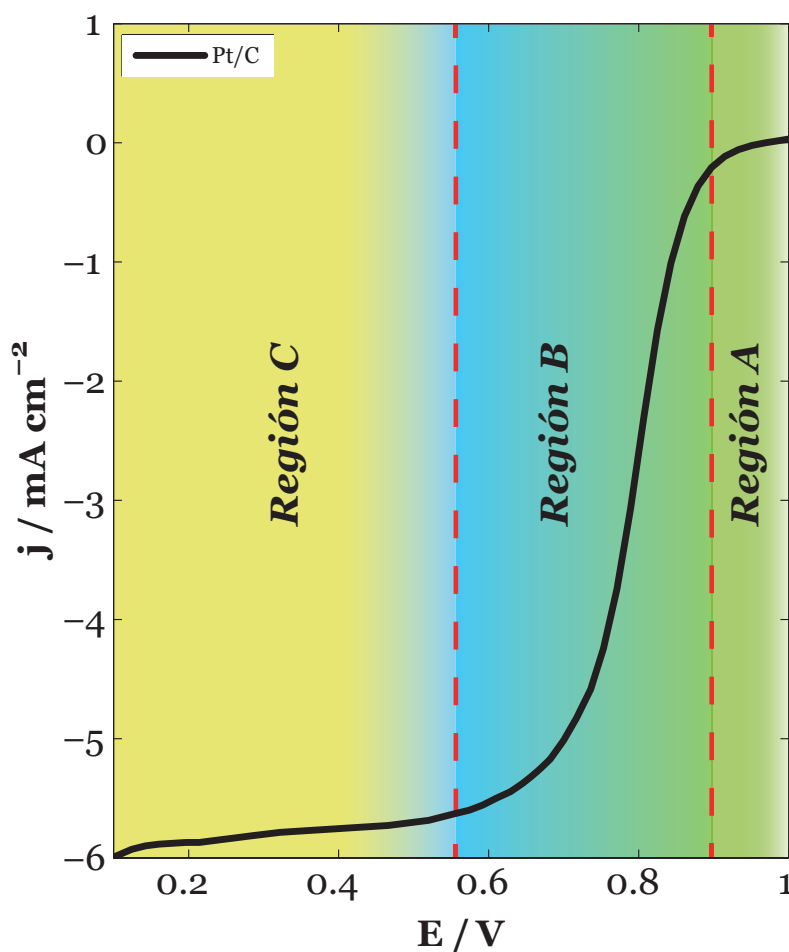


FIGURA 6.15: LSV para la ORR sobre Pt/C. Se identifican las tres regiones donde existe un tipo de control de la reacción que predomina sobre los otros.

Debido a que la concentración de oxígeno (C) puede determinarse mediante su solubilidad¹ en el electrolito soporte, ya que las experiencias se llevan a cabo en electrolito saturado en O_2 y, debido a que todos los parámetros que forman parte de B son conocidos, a partir de la ecuación puede determinarse el número de electrones (n) transferidos durante la reacción de reducción de oxígeno. Por lo tanto, llevando a cabo la misma experiencia de LSV, pero a diferentes ω , se puede graficar i_d vs. $\omega^{1/2}$, como una recta que pasa por el origen.

En la Figura 6.16 se grafican las curvas correspondientes a los LSV, pero a diferentes velocidades angulares, ω , desde 0 rpm hasta 4000 rpm. Se puede apreciar gráficamente la proporción directa que existe entre i_d y ω , a mayor velocidad de

¹La solubilidad del O_2 en una solución de H_2SO_4 0,5 M es de $1,05 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ [240]

rotación mayor es la corriente límite.

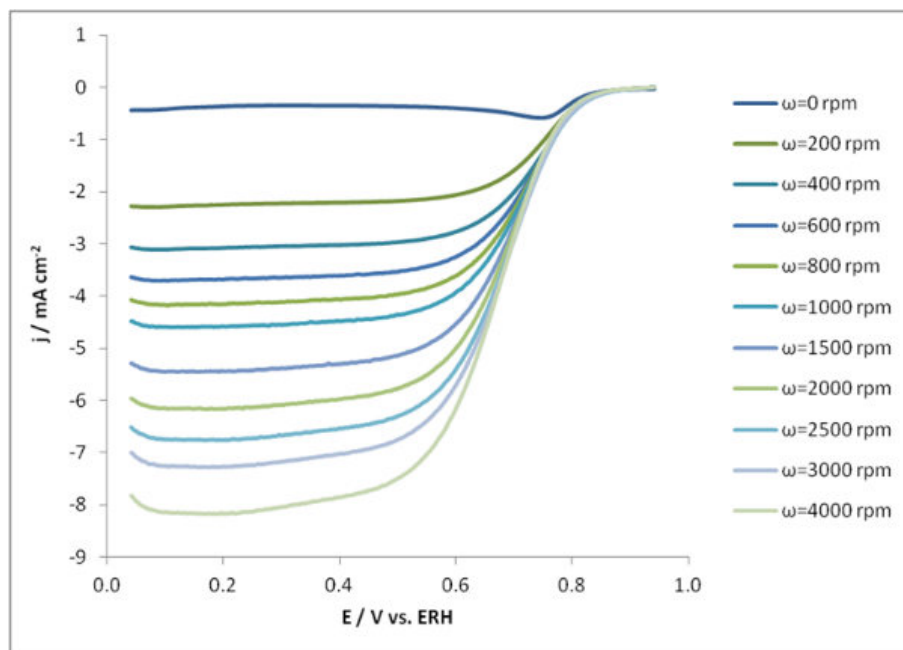


FIGURA 6.16: LSV para la ORR sobre Pt/C a diferentes velocidades de rotación del disco (ω) desde 0 a 4000 rpm.

De las curvas graficadas en la Figura 6.16, se puede obtener los valores de i_d para ser graficados en función del ω , obteniendo una serie de pares de puntos que pueden ser extrapolados para obtener la recta que pasa por el origen (0,0), Figura 6.17. De esta recta puede determinarse el coeficiente de Levich y con este, o bien el número de electrones puestos en juego (n), o bien el coeficiente de difusión (D).

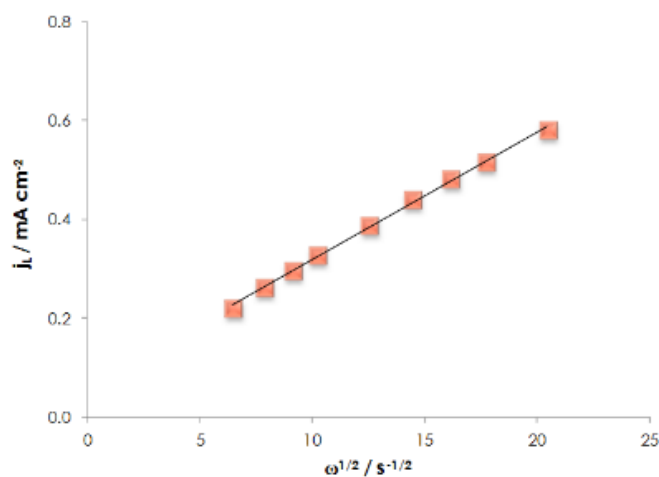


FIGURA 6.17: Gráfico de corriente limite en función de $\omega^{1/2}$.

La expresión que ajusta la curva LSV en todo el rango de potencial viene dada

por la Ecuación 6.14 (Koutecky-Levich). Si se grafica i^{-1} en función de $\omega^{1/2}$ se puede obtener, por extrapolación, el valor de i_k de la intersección de la recta con el eje de ordenadas (i^{-1}). Por otro lado, de la pendiente de la recta puede también obtenerse B y con ella n y D .

$$\frac{1}{i} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{i_d} = \frac{1}{i_k} + \frac{1}{BC\omega^{1/2}} \quad (6.14)$$

Tomando los pares de puntos de corriente y la velocidad de rotación para diferentes potenciales en la **Región B** de las curvas de la Figura 6.16, se pueden representar las gráficas de Koutecky-Levich (Figura 6.18).

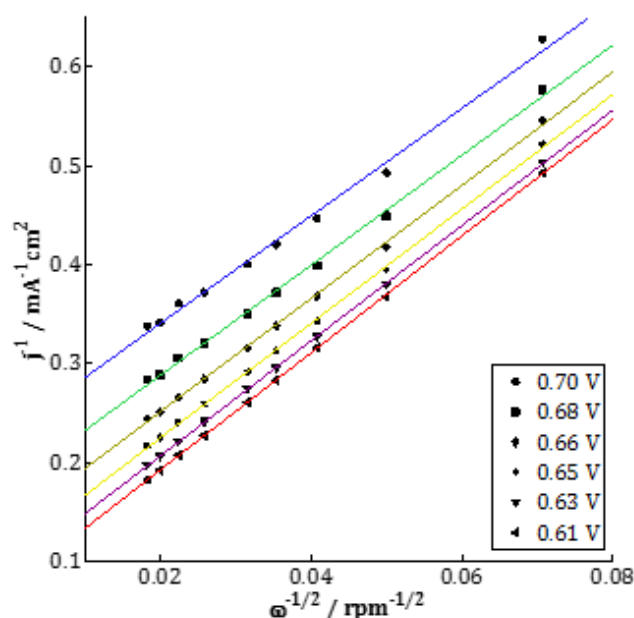


FIGURA 6.18: Gráfica de Koutecky-Levich a diferentes potenciales.

De la pendiente de las curvas graficadas en la Figura 6.17 se puede obtener el valor de la constante de Levich (B) y, como D es conocido, se puede determinar el número de electrones puestos en juego en la reacción. En la Figura 6.19 se representa el número de electrones en función del potencial, donde se puede apreciar que la reacción se lleva a cabo mediante la transferencia de cuatro electrones.

La pendiente de Tafel puede determinarse al graficar E vs. $\log i_k$ (a bajos sobrepotenciales) de la Ecuación de Koutecky-Levich (Figura 6.20). Experimentalmente, se puede observar lo que ya se explicó en la Sección 6.2, para la ORR sobre

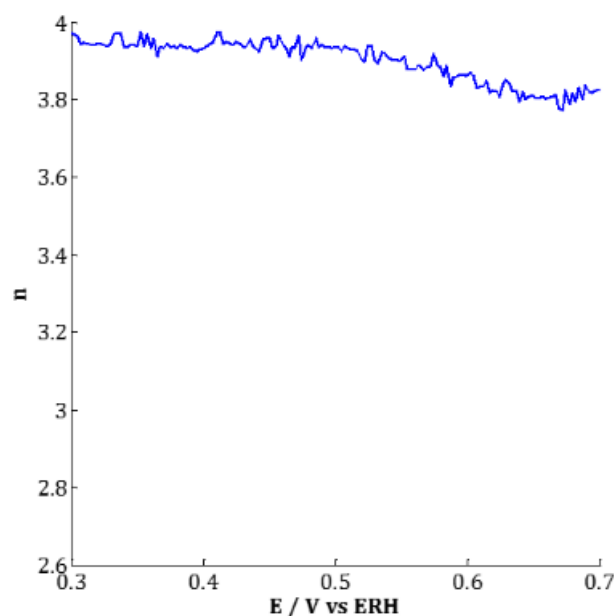


FIGURA 6.19: Gráfica del numero de electrones en función del potencial.

catalizadores en base Pt, esto es dos pendientes de Tafel.

Debido a que, a bajos sobrepotenciales, la superficie del electrodo, es una mezcla de platino puro y óxidos de platino (Figura 6.15 *Región A*), mientras que a altos sobrepotenciales (Figura 6.15 *Región B*) la superficie del electrodo está compuesta únicamente por platino metálico, la cinética de la ORR no es la misma en las diferentes regiones (*A* y *B*) de potencial. En la Figura 6.20 se observa una pendiente de Tafel menor en la región de bajos sobrepotenciales de $\sim 60 \text{ mV década}^{-1}$ (b^{LO}), mientras que a altos sobrepotenciales la pendiente de Tafel es de $\sim 120 \text{ mV década}^{-1}$ (b^{HO}). El cambio de pendiente indica que el mecanismo no es el mismo sobre una superficie Pt/PtO que en una de Pt metálico. En la superficie oxidada la etapa que determina la velocidad de reacción es el proceso con una transferencia de $2 e^-$, mientras que en la superficie metálica la etapa que determina la velocidad de reacción es la transferencia del primer electrón. Si se extiende la pendiente de Tafel hasta conseguir la intersección con el eje de abscisas se obtiene el valor de la densidad de corriente de intercambio.

Para la determinación del potencial de comienzo de la ORR (E_{onset}) se utilizó una metodología que consiste en extrapolar las dos zonas lineales de la LSV en las

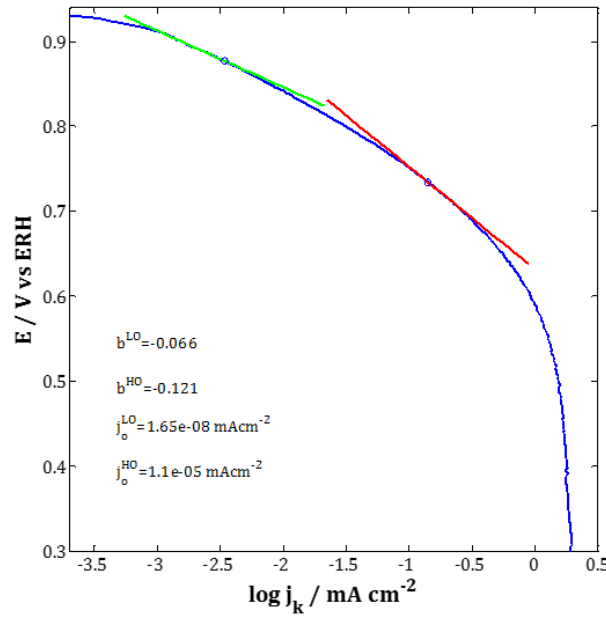


FIGURA 6.20: Gráfica de la pendiente de Tafel. Se indican los dos valores de pendiente de Tafel (b) y de densidad de corriente de intercambio (j_0) a «bajos» sobrepotenciales (LO) y a «altos» sobrepotenciales (HO).

Regiones A y B (ver Figura 6.15) y tomar como valor de E_{onset} , el valor de potencial donde se interceptan estas rectas [Aste-1]. La forma más convencional de determinar el comienzo de reacción, esto es, cuando se observa el primer cambio en la pendiente de la LSV en la **Región A** (ver Figura 6.15). La metodología más tradicional arroja valores de E_{onset} mayores que con el método empleado en este trabajo de investigación. En la Figura 6.21, se muestra a modo de ejemplo el procedimiento para determinar el E_{onset} de la ORR.

Con el fin de comparar el comportamiento de los diferentes catalizadores presentados en este capítulo, también se evaluó el potencial de media onda ($E_{1/2}$) de la LSV realizada bajo las mismas condiciones de la Figura 6.15. El barrido se realizó a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ desde $E_i = 1 \text{ V}$ a $E_f = 0 \text{ V}$ mientras el RDE giraba a velocidad constante de $\omega = 2000 \text{ rpm}$. El $E_{1/2}$ se determina como el potencial correspondiente a la densidad de corriente de media onda, $i_{1/2}$, (Ecuación 6.15) resultante de la diferencia entre la densidad de corriente límite y a OCV, dividido dos.

$$i_{1/2} = \frac{i_d - i_{\text{OCV}}}{2} \quad (6.15)$$

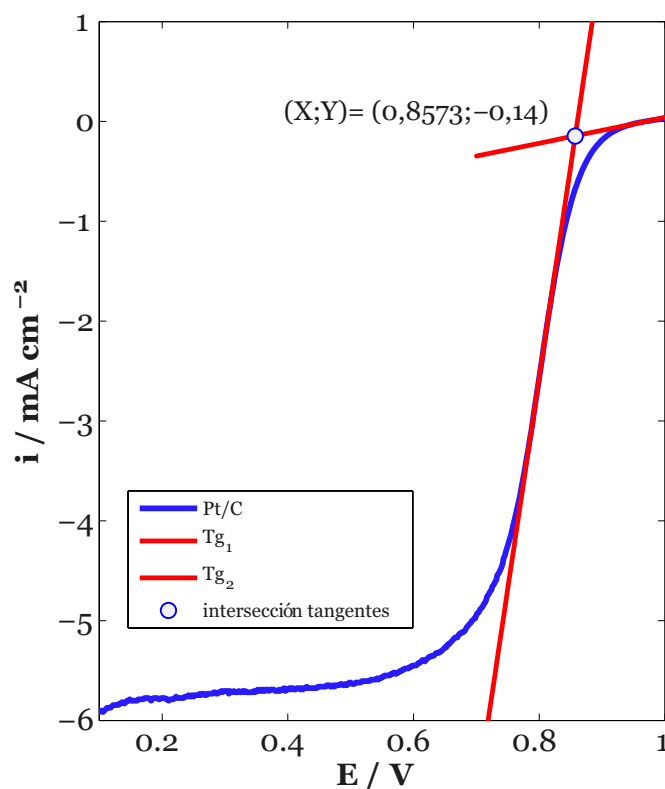


FIGURA 6.21: Metodología para la determinación del E_{onset} para la ORR.

gráficamente se puede determinar cómo se indica en la Figura 6.22. Se traza una recta paralela a la i_d y otra paralela a la corriente en la zona de control cinético. Luego se traza una recta equidistante a las dos anteriores y donde corta a la LSV corresponde al punto $(E_{1/2}, i_{1/2})$.

Con el fin de comparar el comportamiento electrocatalítico para la ORR de los materiales sintetizados por el método de poliol empleando como agente reductor etilenglicol, se presenta en la Figura 6.23 las curvas LSV correspondientes a los catalizadores *PtCo/C EG1* y *PtCo/C EG2* junto a la curva correspondiente al *Pt/C* comercial.

Se puede observar que los E_{onset} de los catalizadores bimetálicos, sintetizados por el método **EG**, *PtCo/C EG1* y *PtCo/C EG2*, se desplazan hacia potenciales más negativos que el Pt comercial. Lo mismo ocurre con el potencial de media onda ($E_{1/2}$), esto es, el Pt comercial presenta un mayor $E_{1/2}$ seguido por el *PtCo/C EG1* y finalmente el *PtCo/C EG2*. Es importante remarcar que el *PtCo/C EG1* presenta un ligeramente mejor desempeño que el *PtCo/C EG2*, lo que podría atribuirse a que

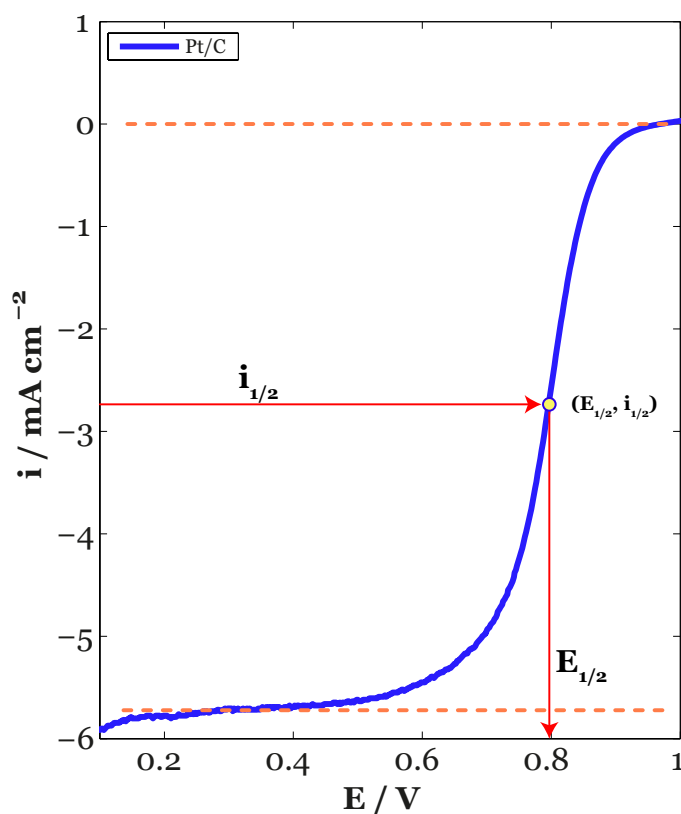


FIGURA 6.22: Metodología para la determinación del $E_{1/2}$ para la ORR.

el primero posee un contenido levemente mayor de Pt en su composición.

El desempeño de los materiales sintetizados por el método **EG** no resultó ser ventajoso frente al *Pt/C* comercial, por lo tanto, se prepararon los mismos catalizadores por otro método de síntesis. Los catalizadores sintetizados por el método de **EG** no han logrado la composición nominal deseada y de los XPS se observa que poseen un contenido significativo de óxidos de Pt. Esto podría estar vinculado a que la reducción química por este método no es lo suficientemente energética para lograr los resultados esperados.

El método de síntesis **AM** utilizando como reductor químico H_2 a altas temperaturas es un método más energético que podría lograr depositar todos los precursores metálicos y obtener mayor porcentaje de Pt metálico. Esto se ha visto en los XPS, donde todo el Pt depositado se encuentra en estado metálico, sin presencia de óxidos de Pt. Es de esperar, por lo tanto, que los catalizadores sintetizados por este método logren mejores prestaciones para la ORR.

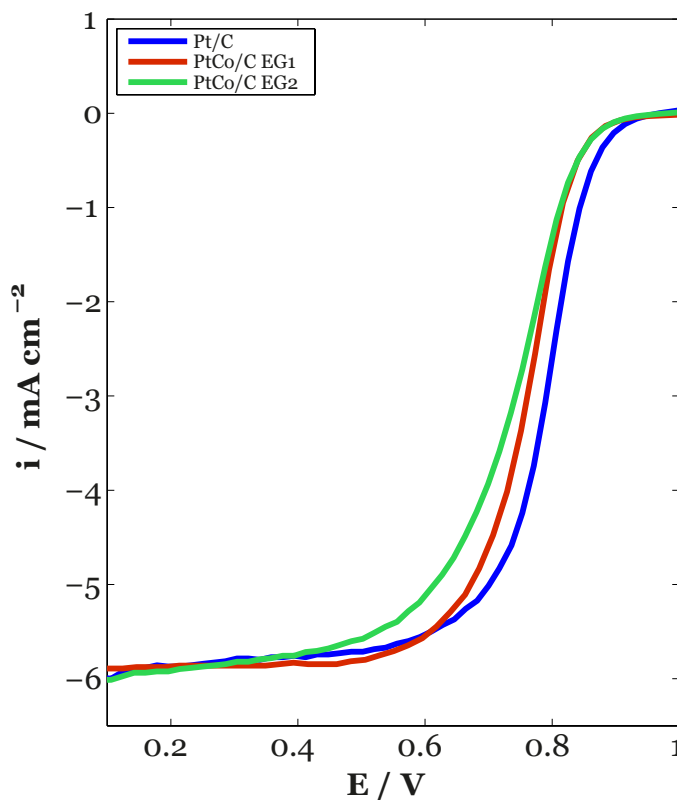


FIGURA 6.23: LSV de la ORR sobre catalizadores PtCo/C EG junto al Pt/C comercial.

En la Figura 6.24, se presentan superpuestas, las curvas LSV para la ORR correspondientes a los catalizadores *PtCo/C AM1* y *PtCo/C AM2* junto al *Pt/C* comercial usado como referencia.

Se observa una mejora para la ORR con los catalizadores sintetizados en el laboratorio por el método utilizando H_2 como agente reductor. Ambos catalizadores bimetalicos presentaron mejoras frente al *Pt/C* comercial. Se puede observar un corrimiento del E_{onset} hacia potenciales más positivos de los catalizadores **AM** respecto del comercial. Existe un comportamiento similar con el $E_{1/2}$, donde al igual que para el E_{onset} , presentan potenciales más positivos, siendo el mejor el *PtCo/C AM1* seguido por el *PtCo/C AM2* y finalmente el de menor rendimiento el *Pt/C* comercial.

Con el fin de comparar los dos métodos de síntesis, **EG** y **AM**, en la Figura 6.25 se presentan las LSV correspondientes a *PtCo/C EG1* y *PtCo/C AM1* junto al *Pt/C* comercial.

Se ve claramente, en la Figura 6.25, que el método de síntesis **AM** resultó

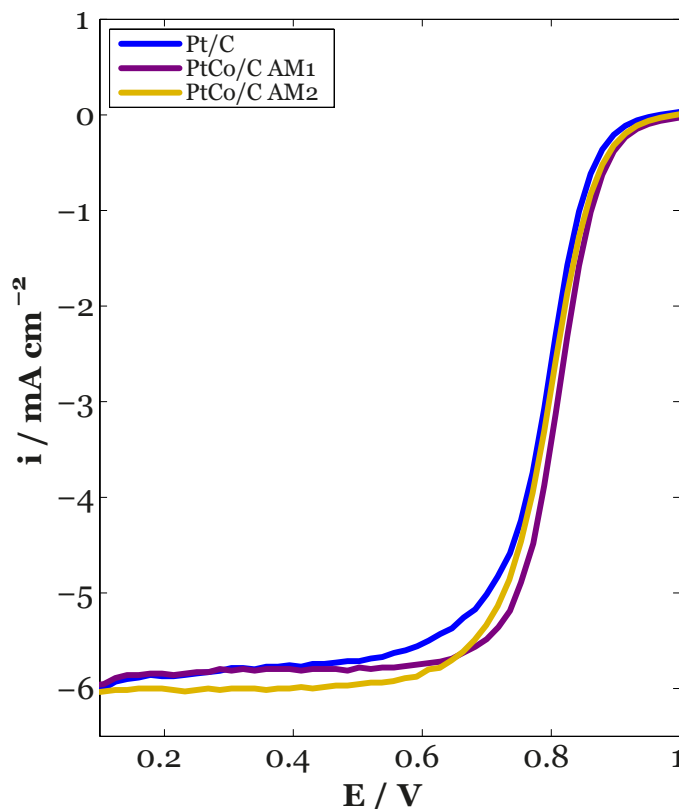


FIGURA 6.24: LSV de la ORR sobre catalizadores PtCo/C AM junto al Pt/C comercial.

más adecuado para la preparación de catalizadores para la ORR. Se aprecia un severo corrimiento positivo del *PtCo/C AM1* respecto de su homónimo preparado por **EG** (*PtCo/C EG1*).

Como el método de síntesis **AM** generó catalizadores bimetalógicos PtCo con muy buen desempeño para la ORR, se prepararon, por éste método, otros catalizadores bimetalógicos reemplazando el Co por Fe. En la Figura 6.26 se presentan los LSV de los catalizadores *PtFe/C AM1* y *PtFe/C AM2* junto a los correspondientes a *PtCo/C AM1* y *Pt/C* para observar de forma comparativa los resultados obtenidos con estos cuatro catalizadores. Se puede ver en el gráfico que el *PtCo/C AM1* sigue siendo el mejor de los catalizadores presentados, mientras que los catalizadores bimetalógicos con Fe en su composición no han presentado ventajas frente al *Pt/C* comercial. El *PtFe/C AM1* es comparable en prestación al *Pt/C* mientras que el *PtFe/C AM2* presenta la menor actividad para la ORR del conjunto de catalizadores mostrados en el gráfico.

Es importante destacar que con el método **AM** se ha logrado obtener, en todos los catalizadores, el Pt en estado totalmente metálico, pero no ha logrado depositar

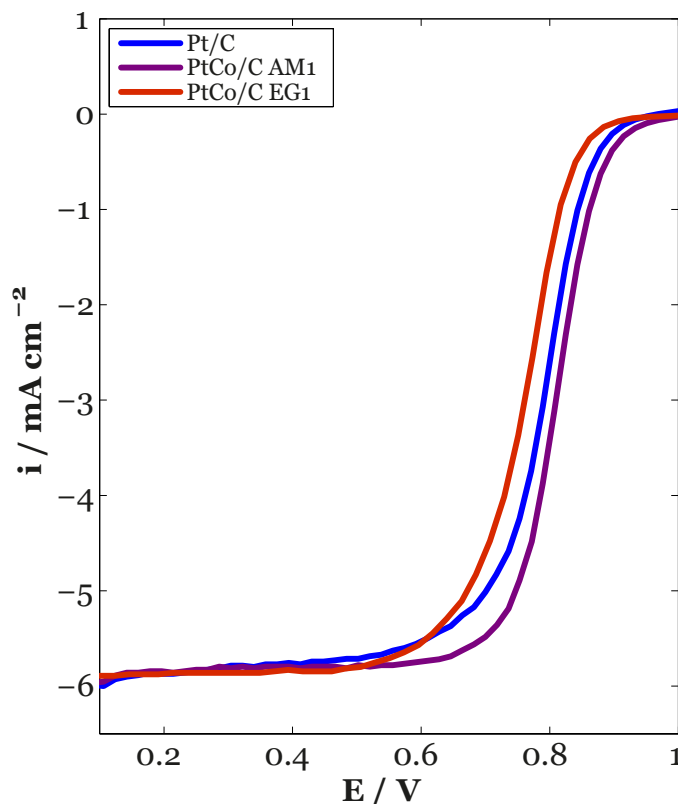


FIGURA 6.25: LSV de la ORR comparando catalizadores bimetálicos del tipo PtCo/C sintetizados por los métodos EG y AM. Se presenta también la curva correspondiente a Pt/C comercial.

en su totalidad el segundo metal (Co o Fe) que compone el catalizador.

Los catalizadores para ser utilizados como material de electrodo catódico de una celda de combustible deben presentar, además de buena actividad catalítica, una buena estabilidad a tiempos largos de operación. Lamentablemente los catalizadores sintetizados por el método **AM** se degradan, perdiendo su buena actividad catalítica para la ORR. En la Figura 6.27 se presentan, a modo de ejemplo, los LSV para la ORR del *PtCo/C AM1* junto a la misma experiencia llevada a cabo luego de un procedimiento electroquímico de degradación acelerado (*AST*, *Accelerating Stress Test*). Este estudio será descrito en mayor detalle más adelante.

Con el fin de desarrollar catalizadores para la ORR que presenten buen desempeño electroquímico, pero que además muestren buena estabilidad en periodos largos de operación, sufriendo la menor degradación de su actividad, se ha empleado como un método alternativo de síntesis, la técnica **Ar**, la cual emplea un agente reductor

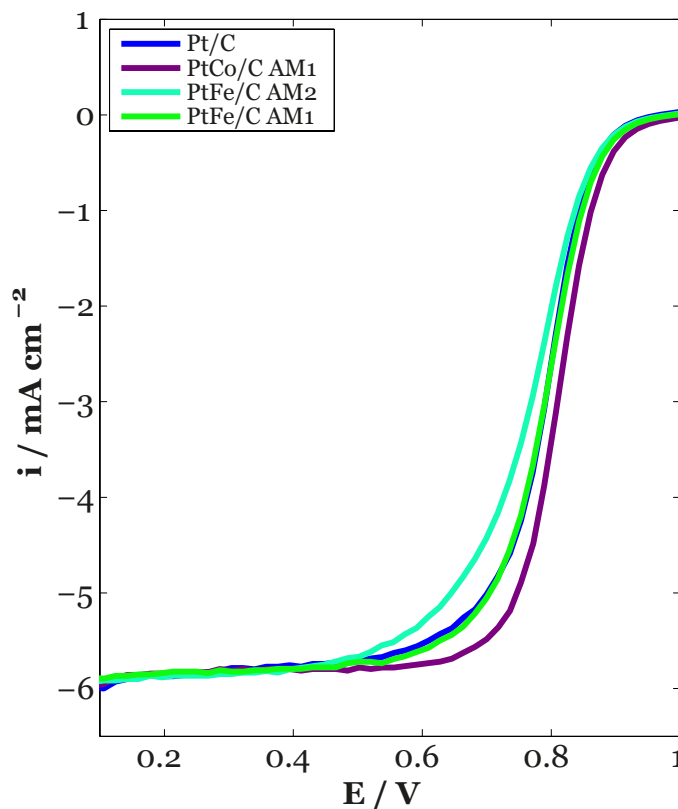


FIGURA 6.26: LSV de la ORR comparando catalizadores bimetálicos del tipo PtM/C ($M = \text{Co}$ o Fe) sintetizados por el método AM. Se presenta también la curva correspondiente a Pt/C comercial.

muy enérgico (NaBH_4) para asegurar que se deposite la mayor cantidad de los precursores metálicos y en combinación con otro agente reductor suave (eg), que además actúa como medio de síntesis y agente surfactante. Este procedimiento es un método sonoquímico en el cual la síntesis es asistida por ultrasonido y es muy atractivo para obtener catalizadores adecuados para la ORR.

En la Figura 6.28 se presentan tres gráficos de LSV para la ORR donde se compara el desempeño de (a) Pt/C , (b) PtCo/C Ar y (c) PtFe/C Ar. Ambos catalizadores bimetálicos, con Co o Fe, sintetizados por el método **Ar**, presentan buen desempeño para la ORR y bajo contenido de óxidos de Pt en su composición.

El inconveniente más importante de la DMFC, como se ha explicado en la Sección 3.1, es el *crossover* de metanol, por lo tanto, debido a que no se ha resuelto aún este inconveniente, el catalizador catódico debe presentar alta selectividad para que sea tolerante a la presencia de metanol. Para comprobar la tolerancia al metanol de los catalizadores sintetizados, se han agregado cantidades crecientes de metanol al

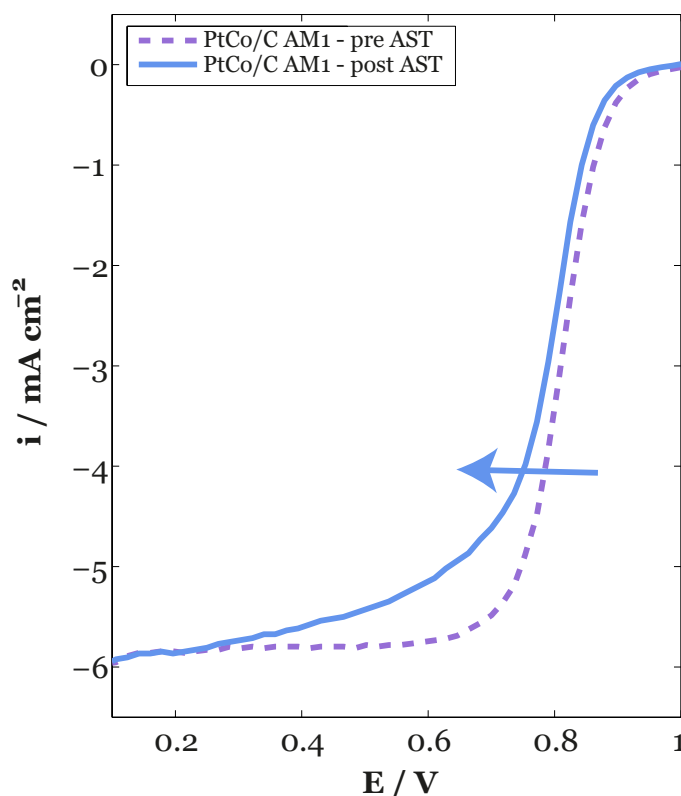


FIGURA 6.27: LSV de la ORR comparando el catalizador PtCo/C AM1 (*línea punteada*) junto a la curva correspondiente al mismo catalizador luego de ser sometido al procedimiento de degradación acelerada (AST) (*línea llena*). Con una flecha horizontal se indica el sentido en el que se desplaza la curva en E .

electrolito soporte y se han realizado curvas LSV para evaluar el desempeño de los catalizadores cuando se encuentran en simultáneo oxígeno y metanol en la celda.

En la Figura 6.29 se muestra, como ejemplo, el comportamiento del PtCo/C AM1 en una mezcla de oxígeno con diferentes concentraciones de metanol.

Este catalizador había presentado muy buen desempeño para la ORR, sin embargo, como se aprecia en el gráfico, su buen desempeño se ve rápidamente degradado por la presencia de metanol, incluso con concentraciones muy bajas de metanol. En estas condiciones se genera un potencial mixto debido a la ocurrencia en simultáneo de la ORR y la MOR sobre el catalizador que se encuentra depositado sobre el electrodo de trabajo. Se puede observar que la corriente positiva debida a la MOR llega a ser mayor que la corriente negativa de ORR, lo que provoca que el potencial del

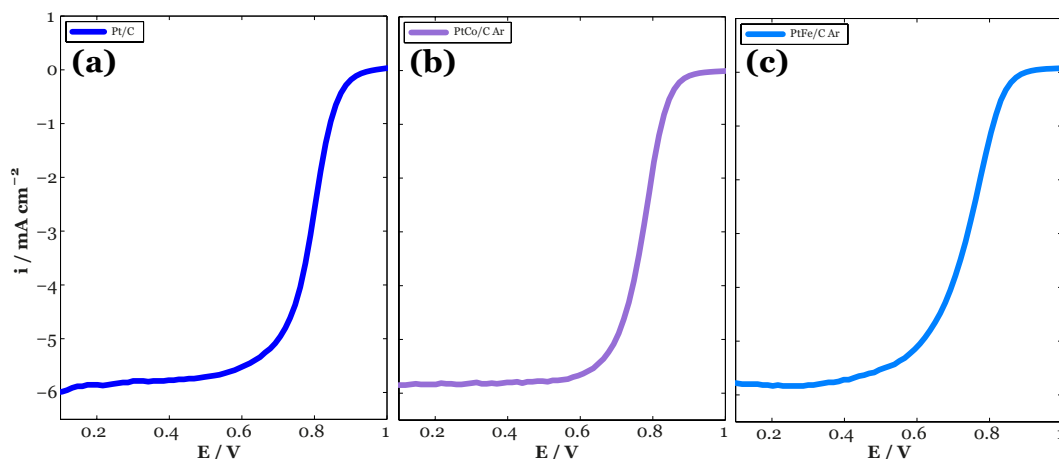


FIGURA 6.28: LSV de la ORR comparando catalizadores bimetálicos del tipo PtM/C ($M = Co$ o Fe) sintetizados por el método Ar. Se presenta también la curva correspondiente a Pt/C comercial.

cátodo se vea severamente afectado, y usado como electrodo en una DMFC su desempeño sería muy pobre. En el gráfico anterior se mostraron las LSV para diferentes concentraciones de metanol, sin embargo, para una mejor comparación, en las figuras subsiguientes se presenta únicamente la curva correspondiente a 0,1 M de metanol salvo que se indique lo contrario.

También se evaluó el comportamiento para la ORR en presencia de metanol para los bimetálicos sintetizados por el método de **EG** (Figura 6.30). Se observa una mayor tolerancia a la presencia de metanol que los sintetizados por el método **AM**, aunque menor al Pt/C comercial.

Como se ha explicado anteriormente es necesario que el material catódico tenga alta actividad electrocatalítica para la ORR. Sin embargo, para ser utilizado en el cátodo de una DMFC debe presentar gran tolerancia al metanol, sino el buen comportamiento para la ORR se ve rápidamente degradado por la competencia de la ORR y la MOR y el potencial mixto generado en el cátodo.

Con el fin de aumentar la tolerancia de los catalizadores sintetizados se han desarrollado catalizadores trimetálicos en base Pt, con Ru en su composición, además del Co y el Fe. En la Figura 6.31(a) y 6.31(b) se muestran, en la misma escala, las LSV a diferentes concentraciones de metanol para $PtCo/C$ AM1 y $PtCoRu/C$ EG, respectivamente. Es muy claro que, para el catalizador bimetálico, la performance

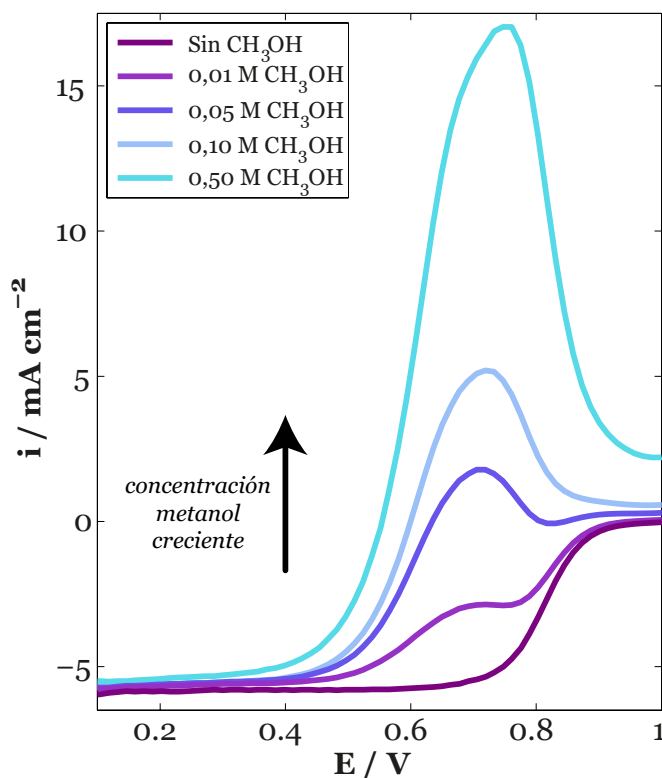


FIGURA 6.29: LSV de la ORR en presencia de diferentes concentraciones de CH_3OH sobre PtCo/C AM . Con una flecha vertical se indica el sentido en que aumenta la concentración de CH_3OH .

para la ORR se ve afectada drásticamente incluso con concentraciones bajas de metanol. Por otro lado, el catalizador trimetálico presenta una alta tolerancia al metanol prácticamente sin afectar la performance del catalizador frente a la ORR incluso en un amplio rango de concentraciones de metanol.

El PtCoRu/C EG presenta una excelente tolerancia al metanol, pero la actividad catalítica para la ORR no mejora respecto del Pt/C . Sin embargo, al sintetizar este mismo catalizador por el método **MW** no sólo presenta muy buena tolerancia al metanol, sino que en comparación con el Pt/C posee muy buena actividad electrocatalítica para la ORR. En la Figura 6.32 (a) se presentan superpuestas las LSV del Pt/C comercial junto al PtCoRu/C MW para la ORR y en la Figura 6.32 (b) las LSV del PtCoRu/C MW para la ORR en ausencia y presencia de solución de metanol 0,1 M.

Cabe señalar que los LSV para la ORR, en general, son gráficos con el límite superior de densidad de corriente, igual a 1 mA cm^{-2} , mientras que aquellos donde

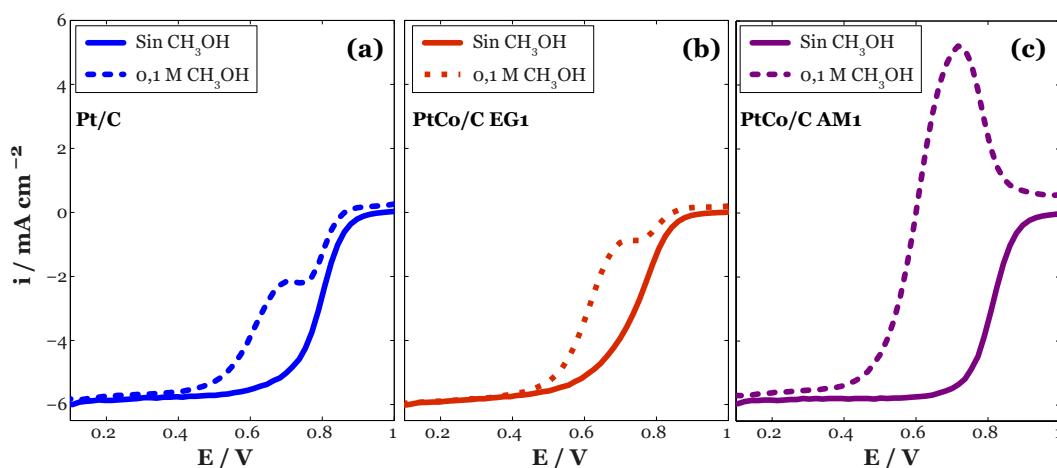


FIGURA 6.30: LSV de PtCo/C sintetizado por el método (b) EG y (c) AM, en presencia (*línea punteada*) y ausencia de CH_3OH (*línea llena*). En el gráfico (a) se presentan las curvas correspondientes al Pt/C comercial.

se representan la ORR en presencia de 0,1 M de metanol el límite superior del eje de ordenadas se extiende hasta 6 mA cm^{-2} para facilitar la comparación durante el estudio.

Se verifica que el agregado del tercer elemento al catalizador en base Pt mejora sustancialmente la tolerancia al metanol y que, dependiendo del método, la actividad hacia la ORR se ve alterada siendo mejor con el **MW** que con el **EG**. Sin embargo, como ya se ha mencionado en los párrafos anteriores no se ha logrado alcanzar, por estos métodos, las composiciones nominales deseadas. Por otro lado, con el método **Ar** se consigue que el catalizador tenga la composición buscada en su síntesis, demostrando ser un método de reducción química más enérgico que los anteriores. Además, ya se ha comprobado que los catalizadores desarrollados por este método de síntesis presentan buena actividad para la ORR. Por ello, se han sintetizado, por el método **Ar**, catalizadores trimetálicos en base Pt con Ru y Co o Fe, con el fin de comprobar si estos catalizadores presentan actividades electrocatalíticas para la ORR semejantes a los bimetálicos sintetizados por este mismo método y si, además, resultan ser tolerantes al metanol como lo son los otros trimetálicos ya presentados en este capítulo.

En la Figura 6.33(a) y 6.33(b) se muestran los LSV con y sin metanol para los catalizadores PtFeRu/C Ar y PtCoRu/C Ar , respectivamente. Ambos catalizadores

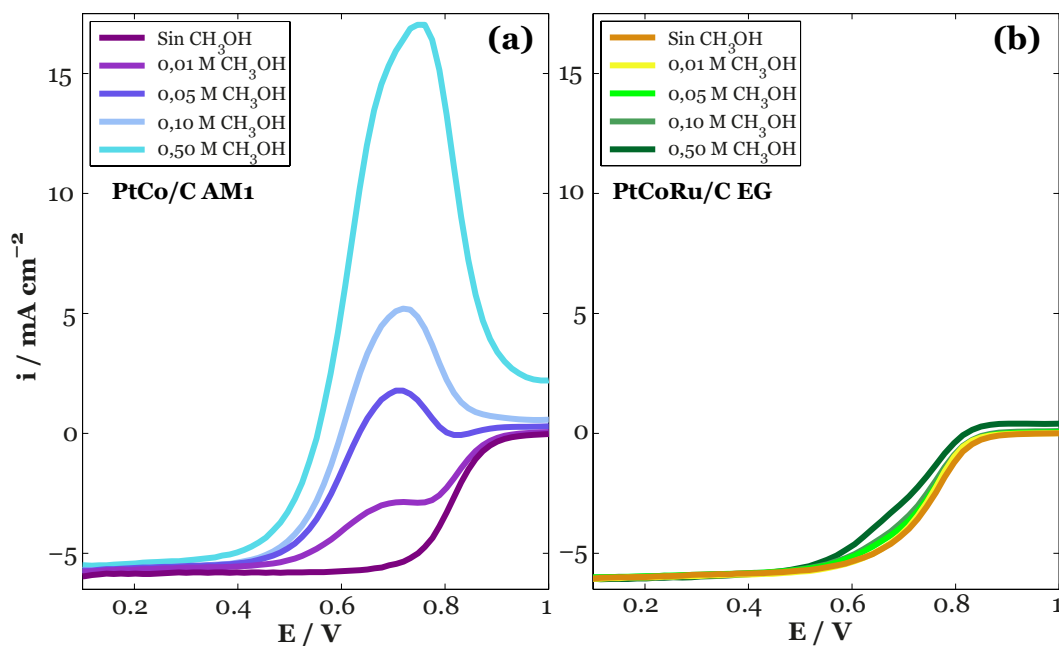


FIGURA 6.31: LSV de la ORR en presencia de diferentes concentraciones de CH_3OH sobre (a) PtCo/C AM y (b) PtCoRu/C EG.

presentan una gran tolerancia al metanol, pero el *PtCoRu/C Ar* prácticamente no se ve afectado por la presencia de metanol en la solución de la celda electroquímica.

Es importante destacar que el método de síntesis **Ar**, además de generar electrocatalizadores con excelentes prestaciones para la ORR y gran tolerancia al metanol, es un procedimiento sencillo, fácilmente escalable, se lleva a cabo a temperatura y presión ambiente, con bajo consumo energético y sin la necesidad de utilizar productos químicos adicionales ni equipamiento sofisticado altamente costosos.

La tolerancia al metanol que presentan los catalizadores trimetálicos podría ser explicada a través de la ocurrencia de diferentes fenómenos. En principio, el hecho de la presencia simultánea de O_2 y metanol sobre el catalizador catódico genera que ambos compuestos compitan por los sitios activos del catalizador para la ocurrencia de la ORR y/o la MOR. Un catalizador catódico no tolerante al metanol podría ser aquel donde la MOR ocurre más rápidamente que la ORR o si favorece la quimisorción de metanol o desfavorece la de O_2 . El caso contrario podría ocurrir para un catalizador catódico tolerante a la presencia de metanol. También, como se ha explicado en la Sección 5, el metanol requiere tres sitios activos adyacentes para que la MOR ocurra, mientras que la ORR sólo requiere la presencia de uno o dos sitios activos como máximo. Por lo tanto, el hecho de que exista un tercer elemento conformando el

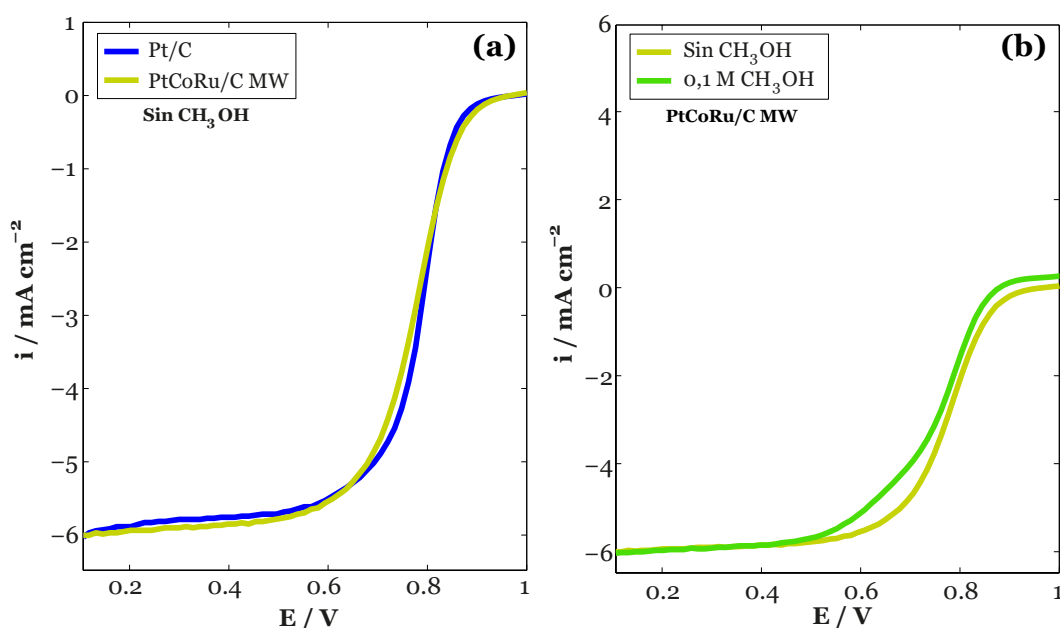


FIGURA 6.32: (a) LSV de la ORR sobre PtCoRu/C MW junto a la curva correspondiente a Pt/C comercial. (b) LSV de la ORR para PtCoRu/C MW en presencia y ausencia de CH_3OH .

catalizador podría limitar la quimisorción de metanol debido a un efecto geométrico ya que disminuye la probabilidad de encontrar zonas del catalizador donde coexistan tres sitios activos adyacentes. Otro factor que podría explicar la gran tolerancia de estos catalizadores trimetálicos a la presencia de metanol es debido al estado de oxidación en el que se encuentra el Ru en el catalizador. Es sabido que el Ru, cuando se encuentra como RuO_2 , inhibe la MOR. De los XPS de los catalizadores trimetálicos se puede observar que el Ru se encuentra mayormente como RuO_2 pero, más aún, a los altos potenciales en los cuales ocurre la ORR (y en los que se evalúan las LSV), el Ru se encuentra en estado oxidado, probablemente como RuO_2 .

Los catalizadores sintetizados también fueron evaluados para la MOR con el fin de determinar su actividad electrocatalítica para oxidar metanol. En este caso, las experiencias se llevaron a cabo en ausencia de O_2 , para lo cual se burbujeo el electrolito soporte con N_2 de alta pureza y se agregaron concentraciones crecientes de metanol. En la Figura 6.34(a) y 6.34(b) se presentan los voltamperogramas en ausencia de metanol (curva gris) y con el agregado de 0,1 M metanol (curva de color) para *PtCo/C AM1* y *PtCoRu/C Ar*, respectivamente.

Se puede apreciar que el catalizador bimetálico presenta muy buena actividad

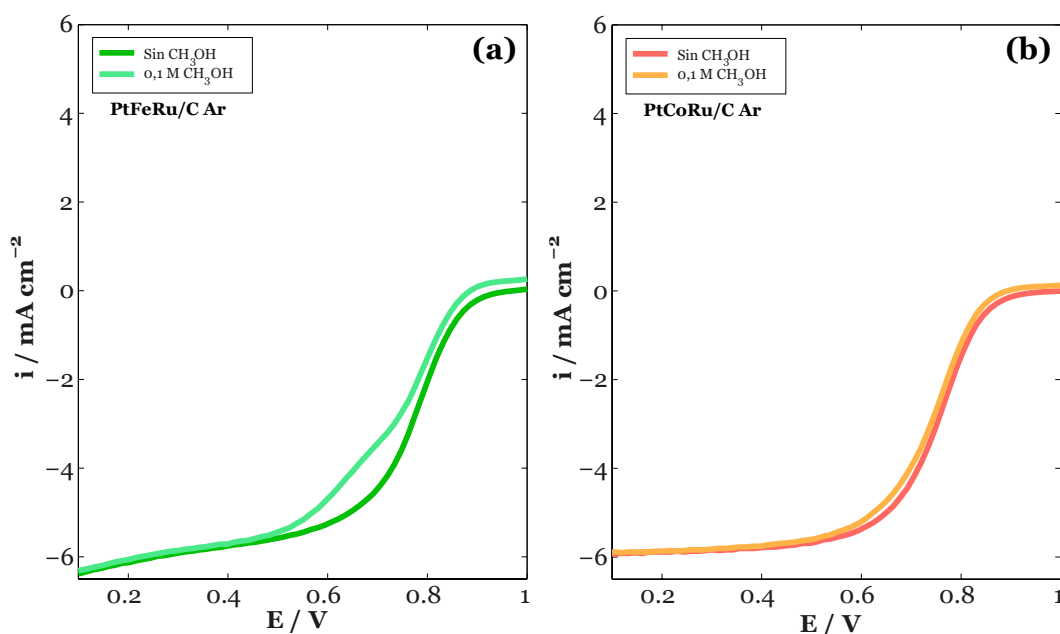


FIGURA 6.33: LSV de la ORR en presencia y ausencia de CH_3OH sobre catalizadores trimetálicos sintetizados por el método Ar: (a) Pt-FeRu/C Ar y (b) PtCoRu/C Ar.

para la MOR, tanto en ausencia como en presencia de oxígeno, Figuras 6.34(a) y 6.31(a), respectivamente. Por el contrario, el catalizador trimetálico es inactivo para la MOR tanto en presencia como en ausencia de metanol, Figuras 6.33(b) y 6.34(b), respectivamente. Estos resultados podrían confirmar que la tolerancia al metanol de los catalizadores trimetálicos se debe, al menos en mayor medida, a factores propios del catalizador (como composición o estado de oxidación) y que el efecto de la competencia del O_2 con el metanol por los sitios activos sería menos relevante.

Como se mencionó anteriormente, con el fin de determinar la estabilidad durante largos periodos de operación de los catalizadores sintetizados, éstos fueron sometidos a un procedimiento electroquímico de degradación acelerada que se denomina AST², por sus siglas en inglés. El procedimiento consiste en ciclar a $0,05 \text{ V s}^{-1}$ el electrodo de trabajo 2000 veces entre 0 y $0,8 \text{ V}$ [434]. En las Figuras 6.35(a), 6.35(b) y 6.35(c), se muestran cómo va cambiando el perfil voltamperométrico a medida que transcurre el AST para el caso de *PtCo/C AM1*, *PtCoRu/C Ar* y *PtFeRu/C Ar*, respectivamente.

En la Figura 6.35(d) se representa gráficamente el cambio en el ECSA de estos

²Accelerating Stress Test (AST)

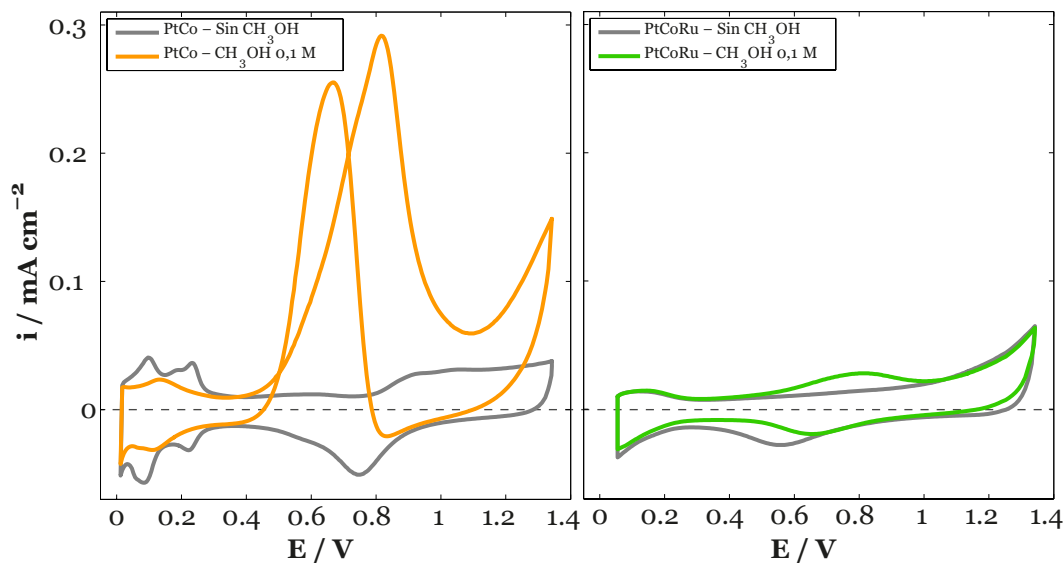


FIGURA 6.34: CV de la MOR sobre (a) PtCo/C y (b) PtCoRu/C. En cada caso se presenta el CV en ausencia de CH_3OH (curva gris).

catalizadores antes y después del procedimiento de AST. Se tomó como base el valor del ECSA previo al AST y se representó el cambio porcentual del ECSA luego del AST. Se observa una marcada disminución del ECSA del *PtCo/C AM1*, denotando la severa degradación de este catalizador debido al AST. En el caso de los trimetálicos, el ECSA aumenta con el ciclado lo que podría ser consecuencia de un aumento en la rugosidad del electrodo debido, por ejemplo, a la disolución de elementos inactivos del catalizador. El catalizador *PtCoRu/C Ar* presentó el mayor aumento en el ECSA.

A pesar de que la variación en el ECSA de un catalizador puede denotar su estabilidad en periodos largos de operación, se debe verificar que ocurre con la actividad electrocatalítica de estos materiales para la ORR luego del procedimiento de AST. Por lo tanto, se han realizado LSV para la ORR previa y posteriormente al AST para los diferentes catalizadores con el fin de verificar si estos materiales presentan cambios en la actividad para la ORR luego de haberlos sometido al procedimiento de degradación. En las Figuras 6.36(a), 6.36(b), 6.36(c) y 6.36(d) se presentan las LSV antes del AST (línea punteada) y luego del AST (línea llena) para los catalizadores *PtCo/C AM1*, *PtCoRu/C MW*, *PtCoRu/C Ar* y *PtFeRu/C Ar*, respectivamente. En el caso de los catalizadores **AM** y **MW**, debido a la marcada degradación que han sufrido luego del AST, las LSV se corren a potenciales más negativos respecto de su homónima antes del AST. Las LSV de los catalizadores trimetálicos sintetizados por el método **Ar** se ven desplazadas a potenciales más positivos luego del AST, siendo

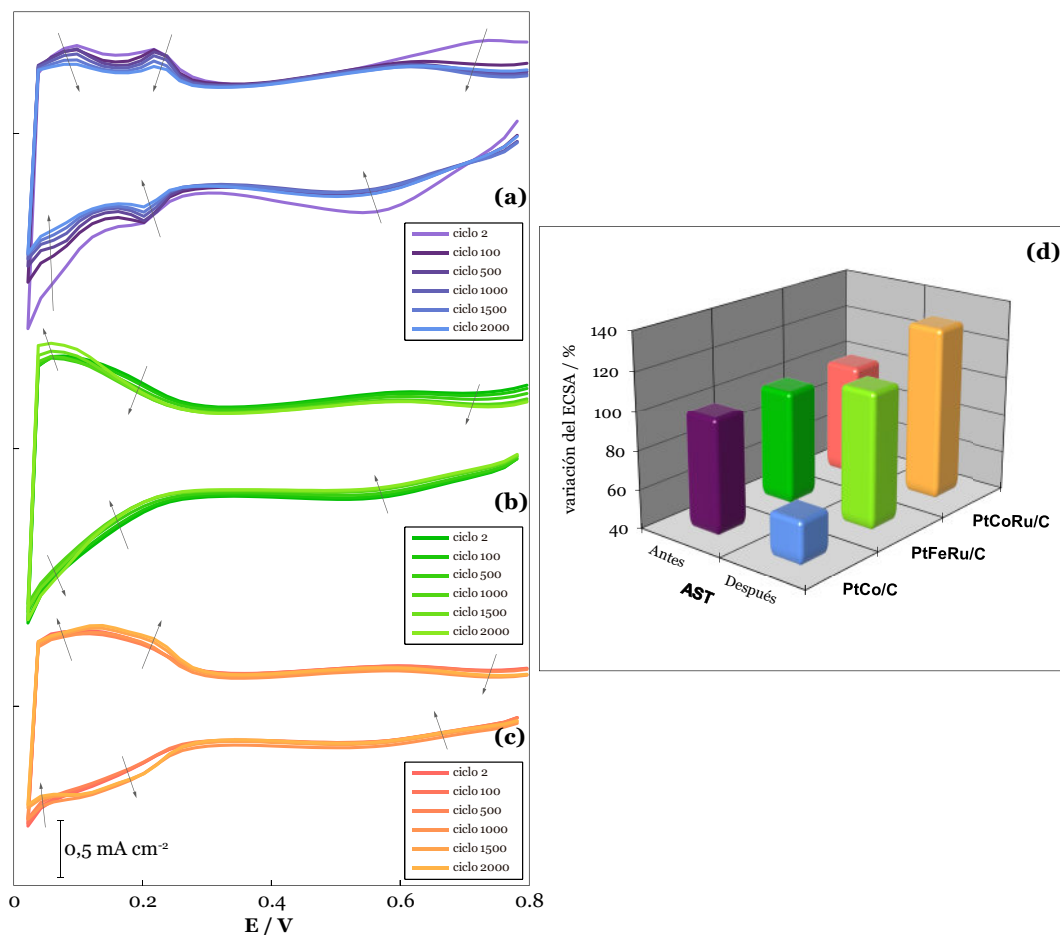


FIGURA 6.35: Test de degradación acelerada (AST) para (a) PtCo/C, (b) PtFeRu/C y (c) PtCoRu/C. En (d) se representa gráficamente el cambio porcentual del ECSA luego del (AST) para los correspondientes catalizadores.

PtCoRu el que presenta mayor desplazamiento en su E_{onset} y $E_{1/2}$.

En la Figura 6.37 se presentan en forma gráfica los valores de E_{onset} , Actividad Específica (AS) y Actividad Másica (MA) de los catalizadores mostrados en la Figura 6.36, antes y después del AST, con el fin de evaluar con mayor detalle el cambio en la actividad para la ORR mediante los parámetros antes mencionados.

Claramente el E_{onset} ha disminuido para el caso de **AM** y **MW**, siendo este último el que se ve afectado negativamente en mayor medida. Mientras que los trimetálicos **Ar** presentan una mejora en el E_{onset} luego del AST, con un cambio positivo más marcado para el caso del *PtCoRu/C* Ar. Algo similar ocurre para el AS y MA, donde para ambos parámetros los **AM** y **MW** se ven disminuido drásticamente. El trimetálico sintetizado por **MW** disminuye su AS y MA casi en un 75 % luego del

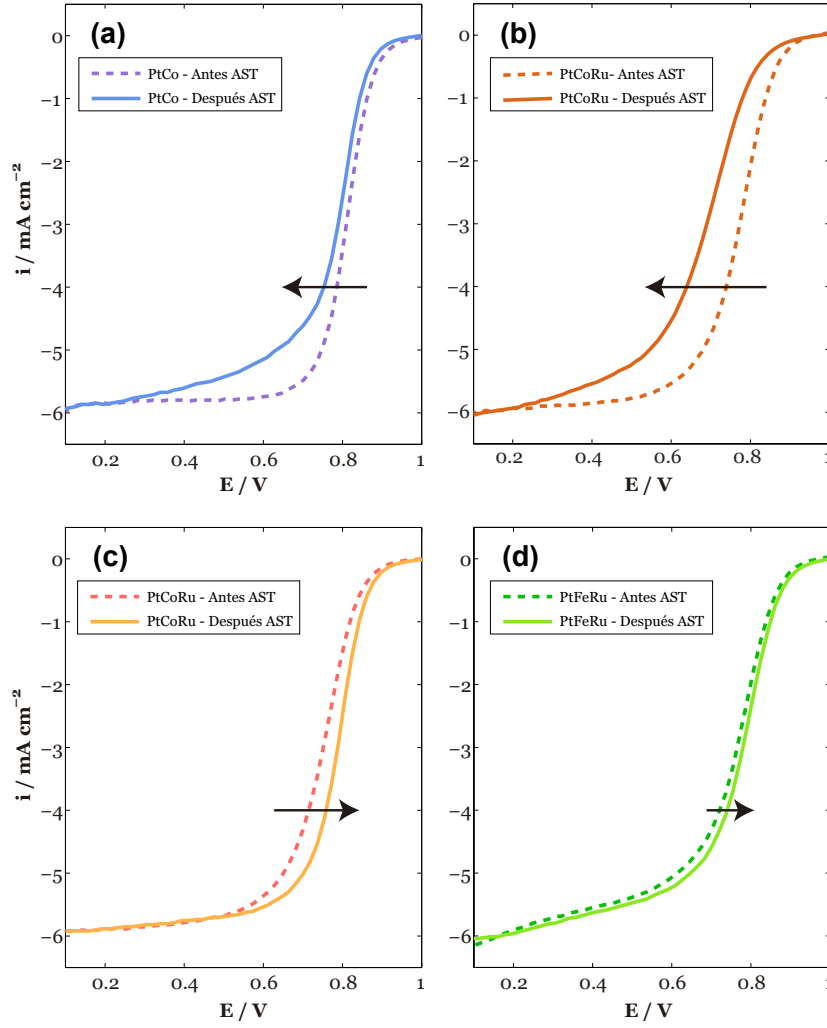


FIGURA 6.36: LSV para la ORR pre y post *AST* para diferentes catalizadores: (a) PtCo/C AM, (b) PtCoRu/C MW, (c) PtCoRu/C Ar y (d) PtFeRu/C Ar. En cada caso, la línea punteada representa el LSV pre *AST* y la línea llena el LSV post *AST*.

AST, siendo el catalizador más afectado por el procedimiento de degradación. Por otro lado, los trimetálicos **Ar** mejoran su actividad electrocatalítica para la ORR. En el caso del AS el *PtCoRu/C* presenta casi un 350 % de aumento en su actividad, mientras que para el catalizador que contiene Fe casi no varía y la actividad másica aumenta casi un 115 % y 25 % para el *PtCoRu/C Ar* y *PtFeRu/C Ar*, respectivamente.

Luego de comprobar lo que ocurre con la actividad electrocatalítica para la ORR al haber sometido los catalizadores a un procedimiento acelerado de degradación, se debe verificar si la resistencia al metanol se mantiene o si dejan de ser tolerantes a su presencia cuando se evalúa la ORR por medio de LSV. Para tal fin,

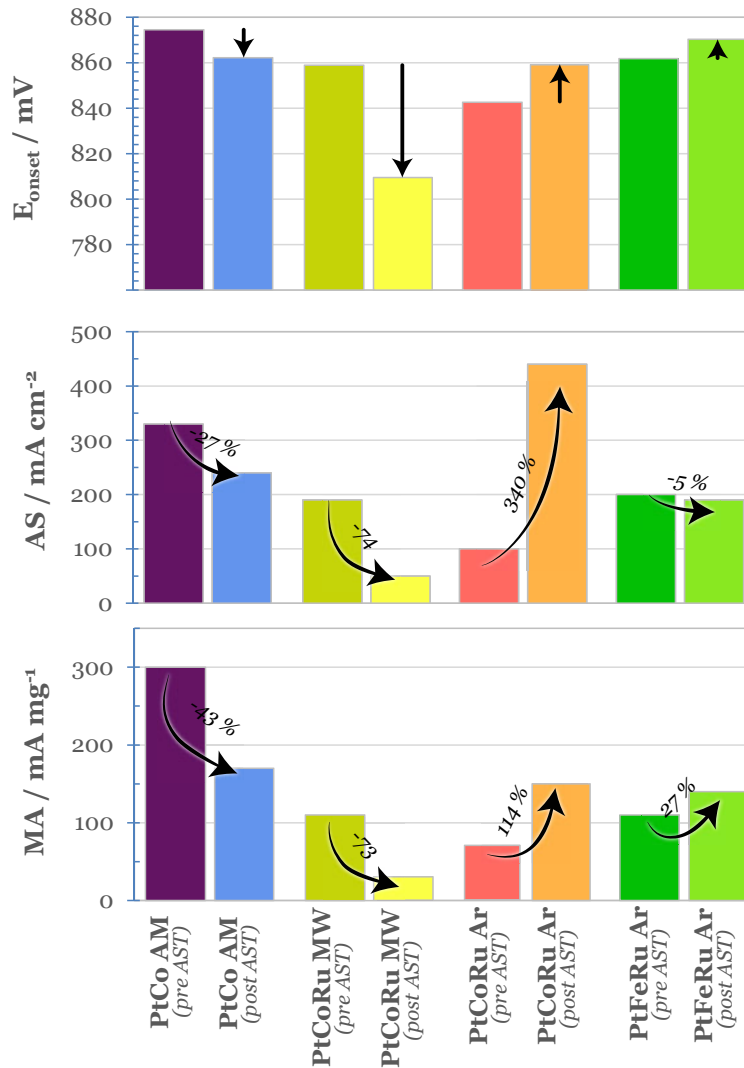


FIGURA 6.37: Parámetros cinéticos de diferentes catalizadores pre y post AST. (a) E_{onset} , (b) AS y (c) MA.

en la Figura 6.38 se representan las LSV con y sin metanol luego del AST y, a modo comparativo, en la esquina superior de cada figura se presentan los mismos LSV, pero previos al AST.

Se aprecia en las Figuras 6.38(a) y 6.38(b), correspondientes a los trimetálicos sintetizados por **Ar**, que la tolerancia al metanol permanece, a pesar de haber sido sometidos al procedimiento de degradación. El *PtCo/C AM1*, que era muy poco tolerante a la presencia de metanol, luego del AST, se ve aún más afectado por la presencia de metanol. Este comportamiento del *PtCo/C AM1*, se puede apreciar por el aumento de la corriente de oxidación comparando las experiencias pre y post AST.

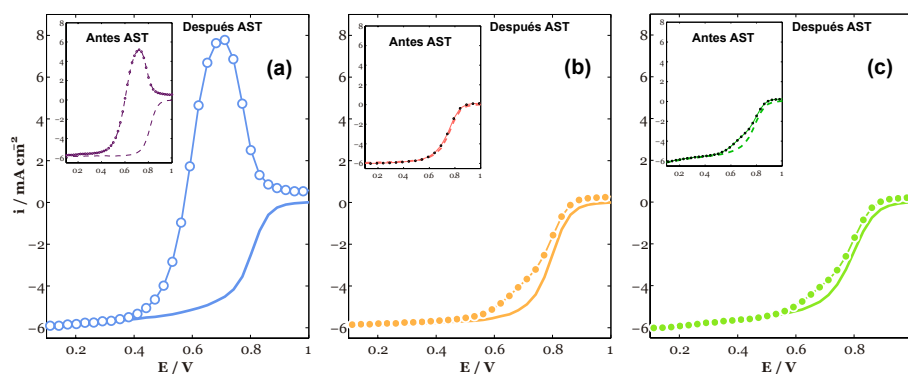


FIGURA 6.38: LSV para la ORR en presencia y ausencia de CH_3OH post *AST*. (a) PtCo/C AM, (b) PtCoRu/C Ar y (c) PtFeRu/C Ar. En cada caso se presenta en la esquina superior izquierda los mismos gráficos previo al *AST*

6.7. CONCLUSIÓN

Como se ha podido comprobar a lo largo de todo el capítulo, un catalizador adecuado para el cátodo de una DMFC debe cumplir con ciertas premisas, tales como buena actividad para la ORR, alta selectividad (tolerancia a la presencia de metanol, baja actividad para la MOR), buena estabilidad, entre otras. Desarrollar un catalizador que cumpla con todos estos requisitos, es una tarea muy compleja y en la cual se deben considerar relaciones de compromisos entre las diferentes premisas que debe presentar el catalizador. El desarrollo de un catalizador con estas características, como se describió, es función de muchos factores, tales como el método de síntesis, los elementos presentes en el catalizador y sus proporciones, entre otras. Se ha conseguido obtener catalizadores trimetálicos en base a Pt que son muy activos para la ORR, que presentan muy buena durabilidad en periodos largos de operación sufriendo muy poca degradación en su performance. Además, presentan gran selectividad y no son afectados significativamente por la presencia de metanol. Estos catalizadores mantienen su buen desempeño para la ORR incluso en presencia de metanol y, más aún, en tiempos prolongados de operación mantienen su tolerancia al metanol.

Por todo lo descripto anteriormente, los catalizadores catódicos que serán presentados en la Sección 7.3 en el armado del MEAs serán los dos catalizadores trimetálicos sintetizados por el método **Ar**, es decir, *PtCoRu/C Ar* y *PtFeRu/C Ar*.

Capítulo 7

Ensamble

Electrodo-Membrana-Electrodo

7.1. Introducción

Las DMFCs (Figura 7.1), al igual que las PEMFCs, son las celdas de combustible de tecnología más avanzada, que utilizan como electrolito un polímero sólido. El ensamble electrodo-membrana-electrodo (MEA), en una celda de combustible de tecnología PEM, es su *corazón* ya que, en él ocurren las reacciones electroquímicas y la generación de potencia. El MEA está compuesta por el conjunto de electrodos intercalados por la membrana intercambiadora de protones (Figura 7.2). Los electrodos, ánodo y cátodo, están formados por una capa catalítica (CL) delgada y una capa porosa, comúnmente denominada capa difusora de gases (GDL), que suele contener una capa microporosa (mPL) en contacto con la capa catalítica y una capa macroporosa (MPL) más externa (Figura 7.2).

El MEA debe permitir la llegada de los reactivos a través de la GDL y CL hasta la interfase catalizador/electrolito (PEM) para que ocurra la reacción electroquímica. Además, debe facilitar la salida de los productos (líquidos o gaseosos) desde la CL hasta las placas de flujo por la GDL que debe facilitar el transporte de materia. Los protones generados en el ánodo tienen que poder llegar a la interfase electrodo/electrolito del cátodo atravesando la PEM. En cuanto a los electrones deben transportarse desde la CL hasta los colectores de corriente a través de la GDL.

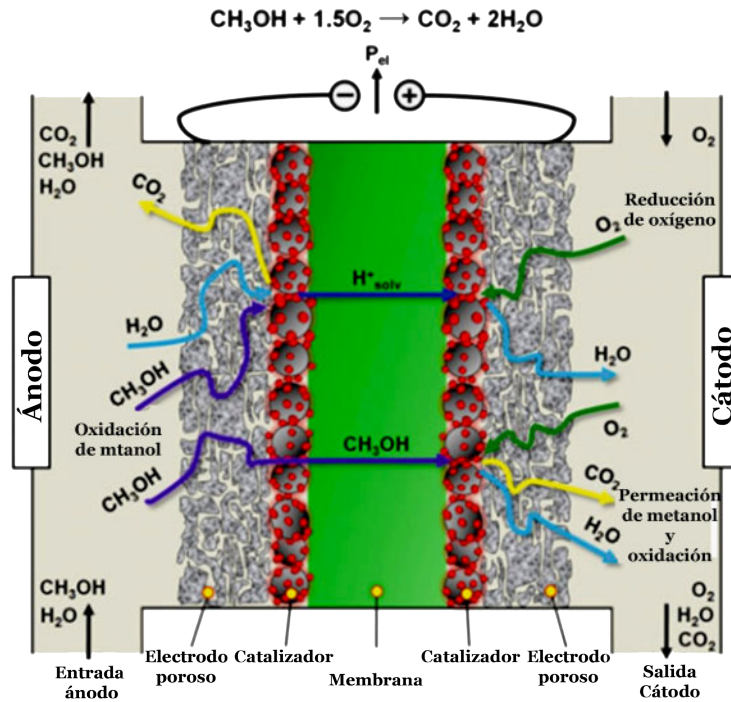


FIGURA 7.1: Representación esquemática de la DMFC donde se observa el MEA y los procesos que ocurren dentro de la celda. Adaptado de [59].

Debido a los diversos procesos que ocurren en el MEA se puede deducir que las propiedades de los materiales que lo componen son factores muy importantes y, muchas veces estas propiedades son antagónicas.

7.2. Membrana intercambiadora de protones

La membrana intercambiadora de protones (PEM) es un polímero sólido con características únicas. Es una familia de polímeros denominados ionómeros¹ que tienen la capacidad de transportar iones, en el caso de estas celdas de combustible, su función principal es transportar H^+ . Por lo tanto, es muy importante que presente alta conductividad iónica, pero mínima conductividad electrónica ya que los electrones deben transportarse con un conductor eléctrico externo para no cortocircuitar la celda. En general, la temperatura máxima de operación de la celda de combustible tipo PEM queda definida por la necesidad de humedad en la membrana, por ejemplo,

¹un ionómero es un polímero que tiene la capacidad de permitir el paso de protones a través de su estructura. Existen sólo un número muy reducido de este tipo de polímeros

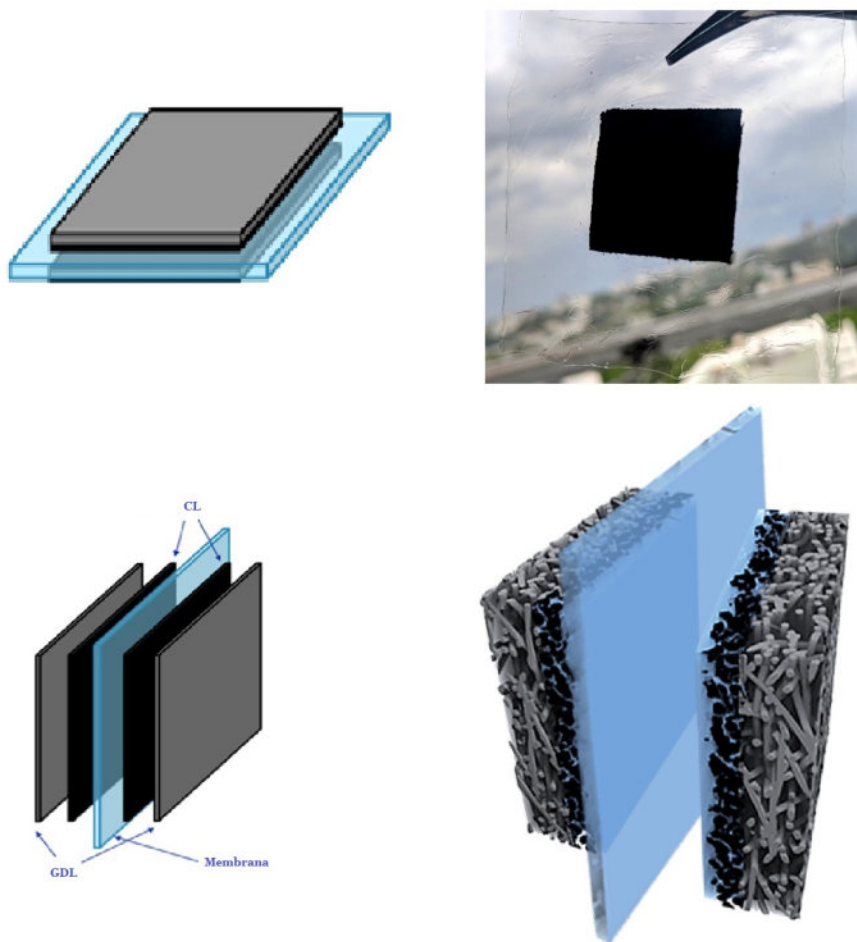


FIGURA 7.2: Ensamble electrodo-membrana-electrodo (MEA). Foto propia. Esquemas adaptados de [443].

en el caso del Nafion[®], la temperatura óptima de operación se encuentra en el rango de 60-90 °C [1, 444]. Sin embargo, en la DMFC, al utilizar combustible líquido, la hidratación de la membrana no tiene tanta relevancia permitiendo, en general, temperaturas de operación más elevadas. La PEM tiene adosado a cada uno de sus lados las CL anódica y catódica, respectivamente. La PEM tiene además la función de separar los compartimentos anódicos y catódicos impidiendo, idealmente, el mezclado de los reactivos entre ambos compartimentos.

7.2.1. Propiedades deseadas para las PEM

Existe una serie de propiedades que debe presentar un ionómero para poder ser utilizado como PEM en una celda de combustible. La hidratación de la membrana y su espesor juegan un papel muy importante en la performance de la celda

de combustible. Es importante destacar que muchas de estas propiedades producen comportamientos opuestos, por ejemplo, se requiere un mínimo espesor, con ello se minimiza la resistencia iónica, pero aumenta el *crossover* de metanol. Es por ello, que se necesita un diseño e ingeniería muy precisos para desarrollar una membrana de tipo PEM para las celdas de combustible que presente el óptimo para cada una de las propiedades deseadas.

Las principales propiedades que debe presentar un material, idealmente, para ser usado como membrana conductora de protones en celdas de combustible, pueden resumirse en [445, 446]:

- Estabilidad química y electroquímica en las condiciones de operación de las celdas de combustible.
- Elevada conductividad de protones soportando altas corrientes con mínima pérdidas de resistividad y conductividad electrónica nula.
- Buena retención de agua a altas temperaturas, alrededor de 100 °C.
- Estabilidad térmica e hidrolítica.
- Propiedades químicas compatibles con los requerimientos de unión del ensamble Electrodo-membrana (MEA).
- Permeabilidad extremadamente baja de especies reactivas para maximizar la eficiencia de combustible.
- Resistencia mecánica y estabilidad bajo las condiciones de operación (la membrana debe ser resistente al entorno reductor en el ánodo, así como al entorno oxidativo severo en el cátodo).
- Resistente al *crossover* de combustible (debe impedir el paso de combustible hacia el cátodo, por ejemplo, metanol en la DMFC).
- Alta durabilidad (vida útil).
- Facilitar la rápida cinética en los electrodos.
- Flexibilidad para operar con un amplio rango de combustibles.

- Costos de producción compatibles con los requerimientos comerciales de las celdas de combustible.
- Buen manejo del contenido de agua (hidratación de la membrana).
- Mínimo espesor.

Para que las DMFC puedan ser comercializables de forma masiva la PEM debe poder operar a temperaturas altas/intermedias, presentar bajo *crossover* de metanol ($\text{MCO} < 10^{-6} \text{ mol min}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) o bajo coeficiente de difusión de metanol en la membrana ($< 5,6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a $T = 25^\circ\text{C}$) [447], presentar conductividad iónica elevada ($> 80 \text{ mS cm}^{-1}$) [447], alta resistencia química y mecánica, especialmente a temperaturas superiores a 80°C , bajo *crossover* de rutenio (si los electrodos poseen Ru) y bajo costo ($< 10 \$ \text{ kW}^{-1}$) [448].

7.2.2. Estado del arte

DuPont ha sido la primera compañía en desarrollar con éxito una membrana intercambiadora de protones, Nafion[®], que funcione adecuadamente como electrolito sólido en las celdas de combustible de tecnología PEM. Sin embargo, otras compañías como Dow Chemical (XUS[®]), Pall RAI (R-1010[®], R-4010[®], R-5010[®]), Asahi Kasei (Aciplex-S[®]), Asahi Glass Engineering (FlemionR[®]), Solvay (Aquivion[®]) y Fumatech (Fumion[®]), también han desarrollado membranas poliméricas perfluoradas similares al Nafion[®] [449, 450]. Pero más allá de las excelentes propiedades de estas membranas, presentan aún ciertas desventajas como alto costo, *crossover* de metanol, rápida deshidratación a temperaturas por encima de los 100°C y eliminación de especies fluoradas en la salida de la celda debido al ataque de la membrana por radicales $\bullet\text{OH}$. Debido a estos inconvenientes existe un gran interés en el desarrollo de nuevas membranas más económicas con similares valores de conductividad iónica, menor *crossover* de metanol y que toleren temperaturas de operación intermedias ($\sim 150^\circ\text{C}$). En la actualidad, la mayoría de las nuevas membranas con aplicaciones en DMFC se preparan mediante diversos enfoques, como la síntesis de nuevos copolímeros iónicos al azar y en bloques, la copolimerización de injertos de polímeros iónicos en membranas hidrófobas, la mezcla de polímeros iónicos y no iónicos, síntesis de redes interpenetrantes de polímeros iónicos y no iónicos y membranas compuestas que

incorporan una gran variedad de rellenos tales como sílice, zeolitas, titania, zirconia, etc. [450].

En los últimos años se ha desarrollado una gran variedad de nuevas membranas y se han modificado muchas de las existentes. Con el fin de obtener una membrana que presente mejores performances que la familia de membranas de Nafion[®], una de las estrategias más ampliamente utilizadas en el ámbito de la investigación es la modificación del Nafion[®] o la incorporación de ciertos compuestos en su estructura (comúnmente denominadas membranas compuestas). Además se han desarrollado otros tipos de membranas ácidas perfluoradas y una serie de membranas que no contienen flúor en su estructura [451, 452, 159, 453, 450, 454, 449].

Modificación de la membrana de Nafion[®]

En las celdas de combustible de metanol directo, las membranas más utilizadas son del tipo ácido perfluorosulfónico, siendo la familia de membranas de Nafion[®], de la empresa DuPont, las de mayor aplicación, debido a su alta conductividad de protones, flexibilidad y excelente estabilidad química y mecánica [455, 456, 457, 458, 459, 460, 461]. A pesar de todas sus ventajas, esta membrana se deshidrata a temperaturas por encima de los 80 °C, cayendo bruscamente la performance de la celda. Además, esto ocasiona un aumento en la permeabilidad al metanol y la disminución de la conductividad de protones [462, 463]. Para superar este problema, los investigadores han comenzado a prestar más atención a las membranas alternativas que pueden proporcionar un mejor rendimiento, especialmente a altas temperaturas.

Una estrategia para poder resolver estos inconvenientes es agregar ciertos aditivos a la membrana de Nafion[®] obteniendo una membrana compuesta por reconstrucción de la membrana original (*membrane recasting*) [59]. En los últimos años se ha demostrado que las membranas compuestas en base Nafion[®] son muy prometedoras debido a su capacidad para mantener una alta conductividad iónica a temperaturas relativamente altas (<80 °C). La introducción de partículas inorgánicas en la matriz de Nafion[®] ayuda a mejorar la conductividad iónica y la estabilidad térmica de la membrana compuesta en comparación con la membrana de Nafion[®] original [464]. Se han realizado algunos estudios del rendimiento de PEMFC empleando membranas compuestas. Se han estudiado las membranas compuestas de copolímero HPA/BPSH

(heteropoliácido/polisulfonada) en PEMFC, encontrando que son muy promisorias sobre todo a temperaturas por encima de los 100 °C [465]. También se ha evaluado el comportamiento de la PEMFC con membranas de Nafion[®] compuestas con aditivos inorgánicos tales como SiO₂, TiO₂, WO₃ y SiO₂ / PWA² encontrando que se obtienen mayores densidades de potencia que con Nafion[®] comercial [466]. Se han desarrollado otras membranas compuestas en base Nafion[®] con ZrP [466, 467], difenil silicato [468], PTFE [469, 470, 471, 472], fosfito de diisopropilo [473], y Nafion[®]/arcilla-SO₃ [474] como relleno entre otros, las cuales han sido evaluadas experimentalmente en PEMFC.

También se ha probado depositar diferentes metales sobre la membrana de Nafion[®]. Se ha encontrado que la membrana de Nafion[®] con recubrimiento de Pd disminuye el *crossover* [475, 476] pero a la vez también lo hace la conductividad iónica [476]. Posteriormente, se depositó Ag junto con Pd, lo cual mejoró la conductividad iónica comparada con la membrana recubierta únicamente con Pd [477].

Se ha demostrado en PEMFC que las membranas compuestas de Nafion[®]/SiO₂ y Nafion[®]/TiO₂ son una alternativa muy promisorias, ya que el SiO₂ [478, 479] y el TiO₂ [480] le otorgan mayor retención de agua y aumentan la conductividad protónica y la estabilidad mecánica a temperaturas elevadas. Recientemente, estas membranas fueron evaluadas por primera vez en DMFC por Ercelik et al. [454] y comparadas con la membrana de Nafion[®] original, encontrando que a 95 °C (mayor temperatura de operación evaluada) la mejor performance se consigue con Nafion[®]/TiO₂ y luego con Nafion[®]/SiO₂ y que, para las tres temperaturas evaluadas (60, 80 y 95 °C), su performance en la DMFC fue superior a la de la membrana de Nafion[®] original.

Otras membranas fluoradas

Debido al alto costo de las membranas de Nafion[®], se han desarrollado nuevas membranas alternativas con alta estabilidad mecánica, química y térmica. Una de las membranas más estudiadas es la TFS³ (trifluoroestireno) [481], que tiene como inconveniente una síntesis muy tediosa por lo que se ha dedicado mucho esfuerzo a mejorar el método de síntesis [481, 482, 483, 484, 485, 486, 487, 488, 489, 490,

²PWA = ácido fosfotúngstico del inglés phosphotungstic acid

³del inglés trifluorostyrene

[491, 492]. La empresa canadiense Ballard Advance Materials Co. (BAM) patentó una membrana de TFS co-polimerizada denominada BAM[®] (Figura 7.3). La membrana BAM[®] presenta un peso equivalente (EW) entre 735 - 407 g mol⁻¹ [493]. El contenido de agua de la membrana y su conductividad dependen fuertemente del EW [493].

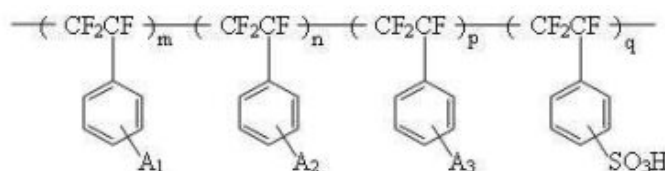


FIGURA 7.3: Estructura química general de la membrana BAM[®].

Se ha intentado utilizar el PTFE como membrana para las celdas de combustible, modificada para aumentar su hidrofiliicidad con diversas estrategias [494, 495, 496] pero aún no se han conseguido resultados aceptables. Algo similar ocurre con el ETFE⁴, el cual es menos denso, tiene mayor dureza, rigidez y resistencia mecánica que el PTFE. De todos modos, los mejores resultados se han logrado modificando el ETFE con PSSA⁵ (Figura 7.4), obteniendo una alternativa económica al Nafion[®] [497]. Se han logrado aún mejores resultados modificando la PVDF⁶ con PSSA, alcanzando superar en hasta un 50 % la conductividad iónica y reducir el *crossover* hasta un 70 % comparada con Nafion[®] [498, 499].

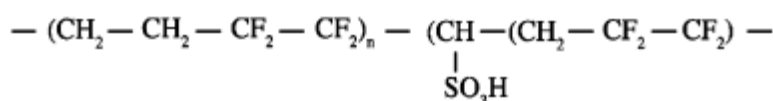


FIGURA 7.4: Estructura de la membrana ETFE-SA. Adaptado de [500]

Membranas no fluoradas

Se ha desarrollado una gran variedad de membranas intercambiadora de protones que no contienen flúor en su estructura, con el objetivo de resolver los inconvenientes que presentan las actuales membranas perfluoradas. A muchas de estas membranas se le han agregado además aditivos o realizado diversas modificaciones

⁴Poly(ethylene-alt-tetrafluoroethylene)

⁵polystyrene sulfonic acid

⁶poly (vinylidene fluoride)

conformando nuevos materiales compuestos con potencial aplicación como electrolito polimérico sólido para las celdas de combustible de tecnología PEM.

Esta familia de membranas puede ser divididas en dos grandes grupos a saber, las que requieren moléculas de agua para poder transportar los protones y aquellas que no las necesitan. Dentro del primer grupo se encuentran, por ejemplo, aquellas membranas polisulfonas como SPEEK⁷ (polieteretercetona sulfonadas) y dentro del segundo grupo otra membrana muy importante como la PBI⁸ (polibenzimidazol). Estos polímeros aromáticos son considerados como una de las familias de compuestos orgánicos que podrían ser potenciales reemplazantes de las tradicionales membranas perfluoradas de Nafion[®] debido a que poseen características muy favorables para ser utilizadas como PEM. En la Tabla 7.5 se presentan las principales características de la SPEEK y PBI en comparación con el Nafion[®].

Parámetro	Membranas	
	sPEEK	PBI
Crossover de metanol	+	+
Conductividad	—	—
Estabilidad	—	+
Costo	+	+

FIGURA 7.5: Comparación de parámetros de las membranas PEEK y PBI. Adaptado de [500]

Las membranas de polieteretercetona sulfonadas (SPEEK) se encuentran actualmente en amplio desarrollo debido a sus excelentes características como potencial electrolito polimérico [501, 502, 503, 504, 451], siendo uno de los polímeros con mayor potencialidad para ser usado como PEM en las DMFCs. La sulfonación de la PEEK utiliza ácido sulfúrico como agente de sulfonación pudiendo controlar el grado de sulfonación (DS) variando el tiempo y temperatura de reacción. Se ha demostrado que la conductividad protónica está fuertemente vinculada con el DS, siendo estas directamente proporcionales [151]. Así, al aumentar el DS el polímero se vuelve más hidrofílico pudiendo contener más moléculas de agua y, por ende, aumentando la movilidad de los protones. Esto trae como efecto adverso el aumento del *crossover* de metanol (aunque este es muy inferior al del Nafion[®]). Las membranas SPEEK y

⁷sulfonated poly (ether ketone)
⁸polybenzimidazole

SPEKK⁹ (polieteretercetona cetona sulfonada) son polímeros altamente estables con excelentes estabilidad química, hidrolítica¹⁰ y térmica [508, 509, 510, 502, 503, 504] además son atractivas para las DMFC porque presentan bajo *crossover* de metal y adecuada conductividad iónica [445]. La membrana sulfonada de polifenil éter sulfona (BPSH¹¹) también presenta una permeabilidad al metanol muy inferior a la del Nafion[®] [511, 512].

La membrana de poliimida sulfonada (SPI) es de otro polímero que podría ser empleado como PEM y puede ser sintetizado a partir de diferentes compuestos [513, 514, 515, 516, 517, 518]. Una posible estructura caracterizada por tener unido grupos de ácido sulfónico directamente a la cadena principal (ver Tabla 7.6) puede ser obtenida a partir de NTDA¹² y BDSA¹³. Estas membranas SPI han presentado buenos rendimientos en las DMFC [513].

La membrana de polivinil alcohol (PVA¹⁴), al contrario que la membrana de Nafion[®], disminuye la permeabilidad de metanol al aumentar la concentración de éste [519]. Por lo tanto, la PVA presenta mejores rendimientos cuanto mayor es la concentración de metanol utilizada para alimentar el ánodo de la DMFC. Cabe destacar que la conductividad de la PVA se encuentra en el orden de $10^{-2} \text{ cm s}^{-1}$.

Las membranas basadas en poliestireno sulfonado (PSSA¹⁵) pueden ser sintetizadas por dos técnicas, generando estructuras diferentes. La primera técnica, denominada inserción inducido por radiación [520], genera un poliestireno con grupos sulfonados directamente en la cadena principal, mientras que con la segunda técnica utilizando ácido sulfúrico como agente de sulfonación [521], los grupos sulfónicos ácidos están unidos directamente en el anillo fenilo del polímero base. Esta última técnica genera un PSSA con características más adecuadas como, por ejemplo, con conductividades protónicas semejantes al Nafion[®] y con mejor permeabilidad (hasta dos veces menor al Nafion[®]).

⁹sulfonated poly (ether ketoneketone)

¹⁰La estabilidad hidrolítica (*Hydrolytic Stability*) se refiere a la resistencia a la hidrólisis, osea la degradación de las moléculas de la base de la membrana por efecto del agua [505, 506, 507]

¹¹biphenyl sulfone hydrocarbon

¹²1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride

¹³2,20-benzidinedisulfonic acid

¹⁴poly (vinyl alcohol)

¹⁵Polystyrene sulfonic acid

El PBI es un polímero termoplástico amorfo con una temperatura de transición vítrea $\sim 430\text{ }^{\circ}\text{C}$ [522] con excelentes estabilidades térmica y química y buenas propiedades mecánicas [523], presentando además buena conductividad protónica, incluso con bajo contenido de humedad y bajo *crossover* de metanol [524, 519]. La membrana de PBI debe doparse con algún ácido (fosfórico, sulfúrico, bórico, etc.) para mejorar la conductividad protónica, siendo el ácido sulfúrico el que le otorga mayor conductividad [522]. El ácido actúa como dador y aceptor de protones, lo que permite la migración de los H^+ a través de la cadena polimérica.

La Tabla 7.6 presenta a modo de resumen las principales membranas poliméricas no fluoradas junto a su estructura, mecanismo de transporte de protones, la conductividad protónica y la permeabilidad al metanol.

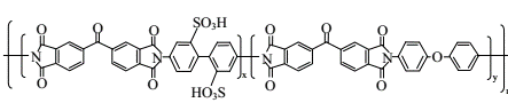
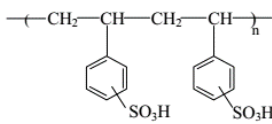
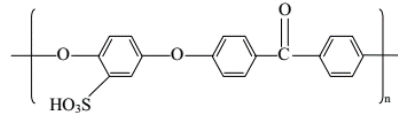
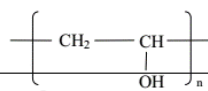
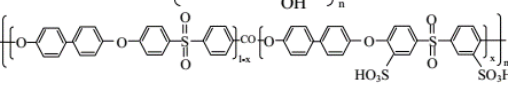
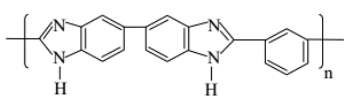
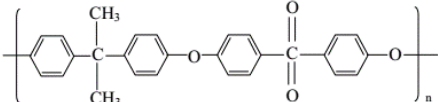
Polímero	Estructura	Mecanismo conducción	Conduc. protón (S/cm)	Permeabilidad metanol (cm^2/s)
Poliamida sulfonada		involucra agua	$(0.17-4.10) \times 10^{-2}$	$(0.9-73.4) \times 10^{-7}$
ácido poliestireno sulfónico		no involucra agua	$(0.15-5.0) \times 10^{-1}$	$(2.7-52.0) \times 10^{-7}$
poli (éter-cetona) sulfonada		involucra agua	$(1.30-5.05) \times 10^{-3}$	$(2.0-9.07) \times 10^{-7}$
poli (alcohol vinílico)		involucra agua	$(1.4-5.3) \times 10^{-2}$	$(1.4-5.5) \times 10^{-7}$
poli (sulfonas éter arileno) sulfonadas		involucra agua	$(0.70-50) \times 10^{-2}$	7.7×10^{-8}
poli (benzimidazol)		no involucra agua	5.6×10^{-3}	8.3×10^{-8}
polisulfona sulfonada		involucra agua	-	-

FIGURA 7.6: Membranas no-fluoradas para DMFC.

7.2.3. Membrana Ácida Perfluorosulfonada

Como se describió en la Sección anterior, a pesar de los grandes esfuerzos que se vienen llevando en las últimas décadas en la búsqueda de una membrana intercambiadora de protones que tenga un óptimo desempeño como electrolito sólido para las celdas de combustible y que, además, sea de bajo costo, el Nafion[®] (DuPont), una membrana ácida perfluorosulfonada, sigue siendo hoy en día el electrolito sólido más ampliamente utilizado en las celdas de combustible de tecnología PEM a pesar de su alto costo [159, 525, 450, 452, 160].

La membrana de Nafion[®] fue desarrollada por Walther Grot en DuPont (1960) para su uso en la industria del cloro-álcali, pero rápidamente General Electric Company (GE) identificó que este material podría ser adecuado para su uso en celdas de combustible y desarrolló, a principio de los años 60, la primera celda con tecnología PEM para las fuerzas armadas de los EE.UU. A mediados de los 60, la NASA hizo lo propio para el programa espacial Gemini desarrollando una *stack* de PEMFC de 1 kW de potencia. Desde entonces, el Nafion[®] sigue siendo la membrana más usadas en celdas de combustible incluso cuando el m² cuesta entre $\sim 600 - 1200$ USD, dependiendo del espesor [526]. Fue el primer material de una familia de polímeros sintéticos con propiedades iónicas, denominados ionómeros. Las propiedades iónicas únicas del Nafion[®] son el resultado de la incorporación de grupos perfluorovinileter terminados en grupos sulfonados a la cadena base de tetrafluoroetileno [445]. En la Figura 7.7 se presenta la estructura química de la membrana de Nafion[®]. La base química a la que se debe la propiedad altamente conductora del Nafion[®] permanece aún hoy en estudio, pero se cree que los protones de los grupos ácidos sulfónicos (SO₃H) pueden “saltar” de un sitio ácido a otro. La membrana permite el movimiento de cationes, pero el material no permite la conducción de aniones o electrones (el Nafion[®] puede ser preparado para que conduzca diferentes tipos de cationes).

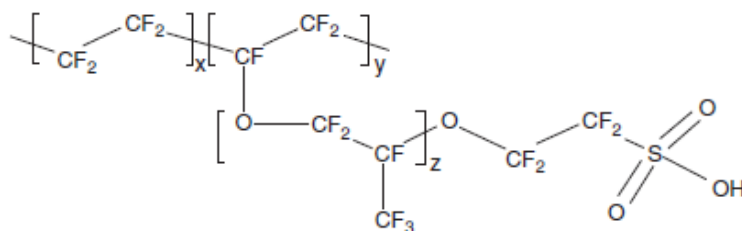


FIGURA 7.7: Estructura química de la membrana PFSA de Nafion[®].

Al igual que el Nafion[®], existen comercialmente otras membranas ionoméricas perfluoradas (PFI), tales como el Aciplex[®], Flemion[®] y Dow[®]. La síntesis de las PFI es muy similar para todas (Figura 7.8). Se parte de la fluoración del polietileno (sustitución de H por F) obteniendo de este modo PTFE (politetrafluoroetileno), conocido comercialmente como Teflon[®] (the Chemours Company). El flúor al ser un átomo pequeño y muy electronegativo genera un fuerte enlace C-F, muy superior a la energía de enlace C-H y C-C [527, 522], por lo tanto, este polímero es muy resistente a los ataques químicos y muy duradero, además presenta una alta hidrofobicidad. Posteriormente, se procede a la sulfonación del PTFE agregando grupos sulfónicos ácidos (SO₃H) a las cadenas laterales perfluoradas [1, 527]. Los grupos sulfónicos ácidos se unen iónicamente quedando cadenas laterales con terminales SO₃⁻.

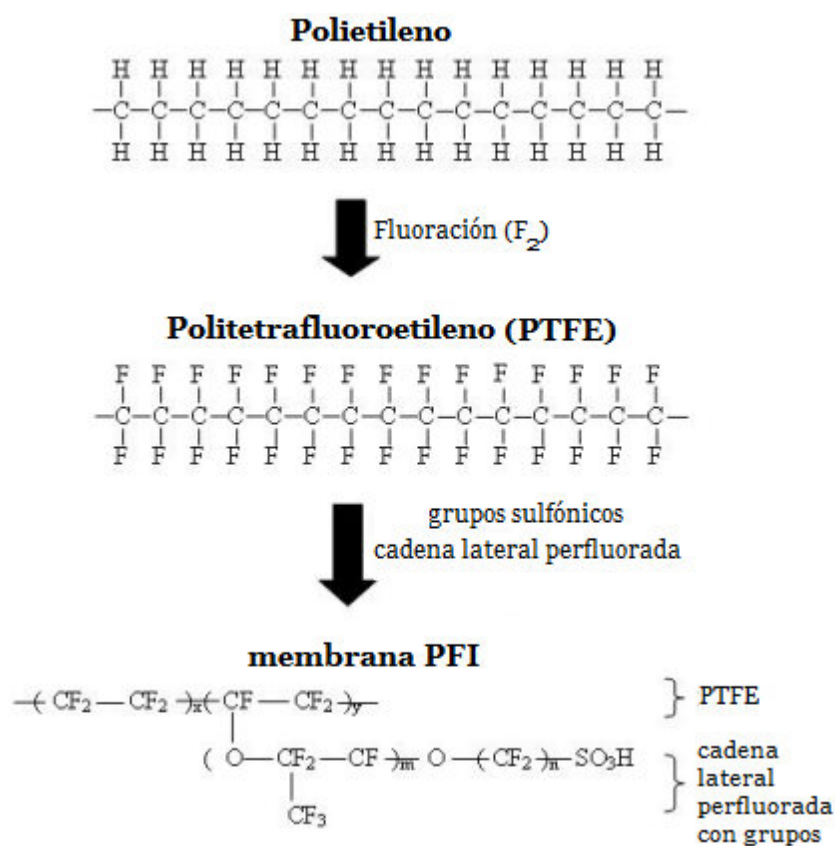


FIGURA 7.8: Etapas de fabricación de las membranas PFI comerciales, tales como Nafion[®], Aciplex[®], Flemion[®] y Dow[®]. Adaptado de [159]

El grado de hidrofiliidad de la PFI sulfonada es una función directa de la cantidad de grupos (SO₃H) e inversamente proporcional a la longitud de la cadena

de la molécula. Estos compuestos combinan en una única molécula, una cadena principal perfluorada altamente hidrofóbica con grupos funcionales sulfónicos ácidos extremadamente hidrofílicos. En presencia de agua, los grupos (SO_3H) generan grandes agregados hidrofílicos separados de la parte hidrofóbica del polímero por distancias nanométricas. Cuando el polímero se encuentra hidratado, se produce la conducción de los protones asistida por las moléculas de agua por medio del *Mecanismo de Grotthuss* (ver Sección 7.2.3). La parte hidrofóbica le otorga a la molécula buena estabilidad química y mecánica y evita que se disuelva en agua. Las principales ventajas de las membranas PFSA¹⁶ para ser utilizadas como PEM en las celdas de combustible son su alta estabilidad, tanto en medios oxidantes como reductores, debido a su cadena polifluorada y su alta conductividad protónica $\sim 0,2 \text{ S cm}^{-1}$ [450].

Las membranas de Nafion[®] suelen clasificarse de acuerdo a su espesor y de este modo se comercializan, por ejemplo, Nafion[®] 117, Nafion[®] 115 y Nafion[®] 112 con espesores de 175 μm , 125 μm y 80 μm , respectivamente (ver Anexo D). En la Tabla 7.9 se presenta alguna de las membranas PFI sulfonadas disponibles comercialmente con su espesor y peso equivalente (EW) junto a los parámetros estructurales [159].

Parámetro estructural	Nombre comercial / Tipo	Peso equivalente (EW)	Espesor (μm)
x = 5-13.5; y = 1; m = 1; n = 2	<i>DuPont</i>		
	Nafion [®] 120	1200	260
	Nafion [®] 117	1100	180
	Nafion [®] 115	1100	125
	Nafion [®] 112	1100	80
x = 1.5-14; m = 0; n = 2-5	<i>Asahi Chemical</i>		
	Aciplex [®] -S	1000-1200	25-100
m = 0, 1; n = 1-5	<i>Asahi Glass</i>		
	Flemion [®] -T	1000	120
	Flemion [®] -S	1000	80
	Flemion [®] -R	1000	50
x = 3.6-10; m = 0; n = 2	<i>Dow Chemical</i>		
	Dow [®]	800	125

FIGURA 7.9: Propiedades de membranas PFI: Nafion[®], Aciplex[®], Flemion[®] y Dow[®]. Adaptado de [159]

En la actualidad, el Nafion[®] es la PEM más ampliamente utilizada en celdas de combustible como electrolito polimérico sólido, siendo la membrana Nafion[®] 117 la estándar en DMFC. El 117 viene dado por la combinación del peso equivalente ($\text{EW} = 1100$) y el espesor de la membrana (0,007 pulg). El EW es inversamente proporcional

¹⁶perfluorosulfonic acid

a la capacidad de intercambio iónico (IEC¹⁷) representado como los miliequivalentes de ácido sulfónico por gramo de polímero seco. El IEC del Nafion[®] 117 es 0,9, el cual puede calcularse mediante la Ecuación 7.1.

$$IEC = \frac{1000}{EW} \quad (7.1)$$

Principales Propiedades del PFSA

El Nafion[®] es un material con características únicas que provienen de la combinación de una cadena principal muy estable con el agregado de grupos de ácido sulfónico. Sus características principales son:

- Alta conductividad protónica.
- Alta resistencia química. Sólo metales alcalinos pueden degradar la membrana bajo temperatura y presión normales (según DuPont).
- Podría operar a temperaturas hasta los 190 °C, pero esto no es posible en la práctica debido a la pérdida de agua y la consecuente deshidratación de la membrana.
- Es selectivo y permeable al agua.
- Conductividad protónica de hasta 0,2 S/cm, dependiendo de la temperatura y estado de hidratación.

Estructura de las Membranas Tipo PFSA

La estructura y morfología de las membranas tipo PFSA están aún bajo estudio. La estructura afecta el manejo del agua, la estabilidad de hidratación a altas temperaturas, el dragado electro-osmótico, y las estabilidades mecánica y térmica.

Se ha desarrollado un modelo de la posible estructura del Nafion[®], denominado clúster-canal, que supone la existencia de una distribución igual de clústeres de iones sulfonados con un diámetro de 4 nm dentro de una red continua de cadena

¹⁷ion exchange capacity

fluorocarbonada, con canales angostos de 1 nm de diámetro que interconectan los clústeres, lo que explica las propiedades de transporte. En la Figura 7.10a se observa esquemáticamente una membrana PFSA que puede presentar dos grados de tortuosidad (A y B) y en Figura 7.10b un canal formado dentro de la membrana que puede presentar diferentes distancias entre los grupos SO^{-3} (A y B). En la Figura 7.10c se observa un corte transversal de los canales de la membrana.

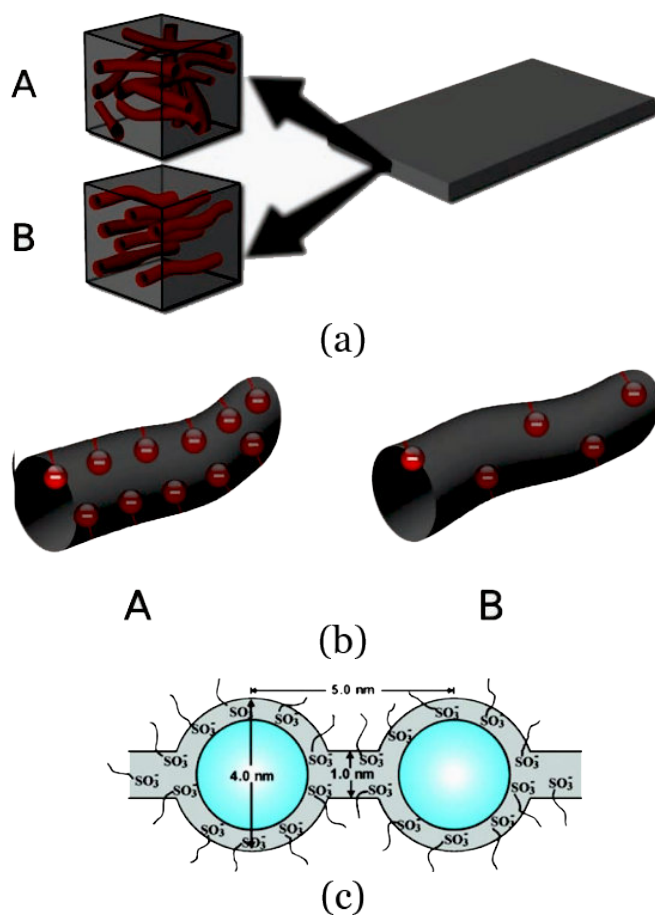


FIGURA 7.10: Esquema del modelo de la morfología de la membrana PFSA tipo Nafion®. (a) Conectividad de dominios acuosos, donde el grado de tortuosidad del camino de conducción del H^+ es mayor en A que en B. (b) Proximidad espacial de grupos ácidos vecinos dentro de un canal hidrofílico, donde la distancia entre los grupos ácidos es mayor en B que en A. (c) Modelo de la red de clúster para la morfología del Nafion® hidratado. Adaptado de [528, 529]

Transporte de protones en la membrana

Los mecanismos por los cuales se transportan los protones en la membrana PFSA hidratadas comprenden la liberación de los protones de los sitios ácidos, la posterior transferencia de los protones al medio acuoso, el arrastre de los protones hidratados de la base del conjugado por el agua, y finalmente la difusión de los protones en los canales de agua confinados dentro de la matriz polimérica [503]. El transporte de los protones en un sistema heterogéneo, como el de las membranas PFSA, puede ocurrir por el hinchado de la membrana debido a su hidratación (ver Sección 3.13). Esto tiene lugar por medio de los canales hidrofílicos formados como resultado de la nano-fase de separación entre los segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos del ionómero [446].

Es bien sabido que el transporte de protones, en soluciones acuosas ácidas, puede ocurrir por dos mecanismos, por el “salto” de protones entre moléculas de agua unidas por hidrógeno y los iones hidronio denominado *Mecanismo de Grotthuss* (también conocido como *Mecanismo de salto de protones*¹⁸) [530], así como por la simple difusión y migración de iones hidronio mediante el *Mecanismo vehicular* [531] (Figura 7.11). La conducción de protones basada en el *Mecanismo de Grotthuss* sería altamente efectiva cuando el transporte de protones por el mecanismo vehicular es desacelerado por la alta viscosidad del medio como ocurre comúnmente en electrolitos poliméricos. El *mecanismo de Grotthuss* fue desarrollado por Theodor von Grotthuss en 1804 para explicar el transporte de H^+ en agua [532].

En las membranas PFSA, además del *Mecanismo vehicular* y el *Mecanismo de Grotthuss*, existe un tercer mecanismo por el cual los protones pueden ser transportados a través de ellas, denominado *Mecanismo superficial* (Figura 7.12).

El *Mecanismo superficial* está relacionado directamente con la naturaleza del enlace del contraión ($-SO_3^-$) y se cree que los protones se transportan entre los grupos $-SO_3^-$ ubicados en las “paredes” de los canales hidrofílicos, pero este mecanismo de transporte tiene una energía de activación alta, por lo que cuando la membrana se encuentra bien hidratada, los mecanismos que predominan son el vehicular y el de Grotthuss, pero a medida que la membrana va perdiendo humedad, el mecanismo

¹⁸proton hopping mechanism

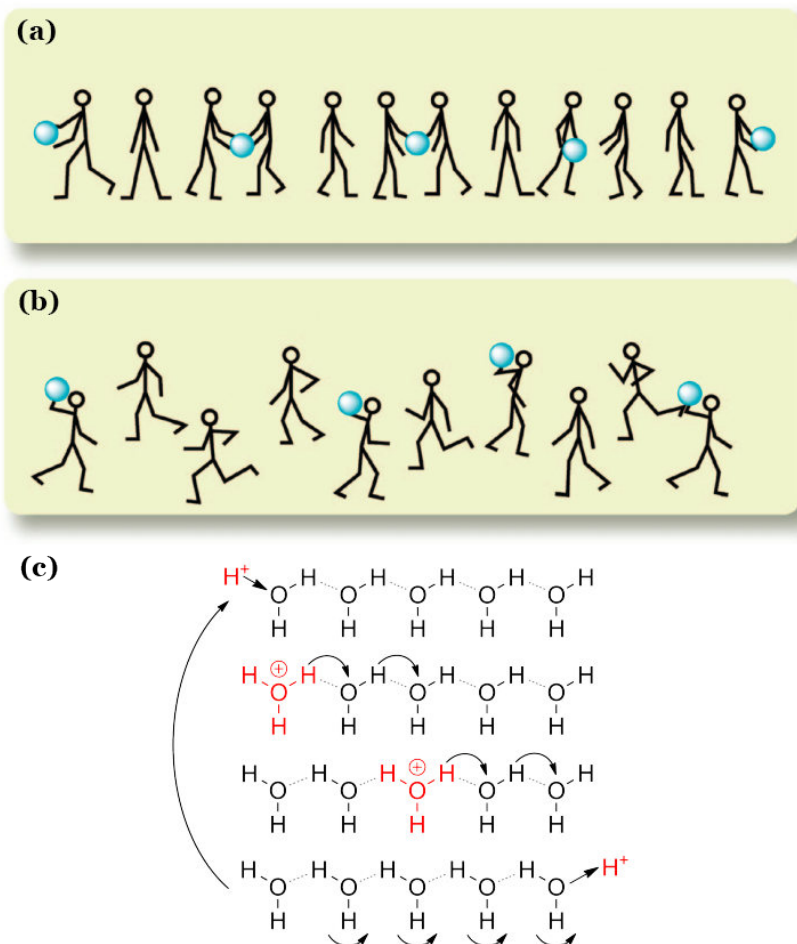


FIGURA 7.11: Mecanismos de transporte de H^+ en medio acuoso. (a) *Mecanismo de Grotthuss*, (b) *Mecanismo vehicular*, (c) representación del movimiento de los H^+ . Adaptado de [533, 532].

superficial comienza a tomar cada vez más relevancia en el transporte de protones a través de la membrana [528].

En el mecanismo vehicular, los protones se unen a las moléculas de agua formando hidronios (H_3O^+) y se transportan juntos por la propia difusión del agua. Por lo tanto, en este mecanismo, la velocidad de transferencia de protones es directamente proporcional a la velocidad de difusión vehicular. Se ha estimado que, menos del 10 % de los protones en la membrana se transportan mediante este mecanismo debido a la corta vida de los iones hidronios [534, 535, 536]. Mientras que, en el mecanismo de Grotthuss, los protones se transportan saltando de una molécula de agua a otra debido a un campo eléctrico. En este mecanismo un exceso o defecto de H^+ difunde a través de la membrana, que implica la constante ruptura y formación de los enlaces covalentes que unen los H^+ al H_2O (en los H_3O^+). Es por ello que la velocidad de

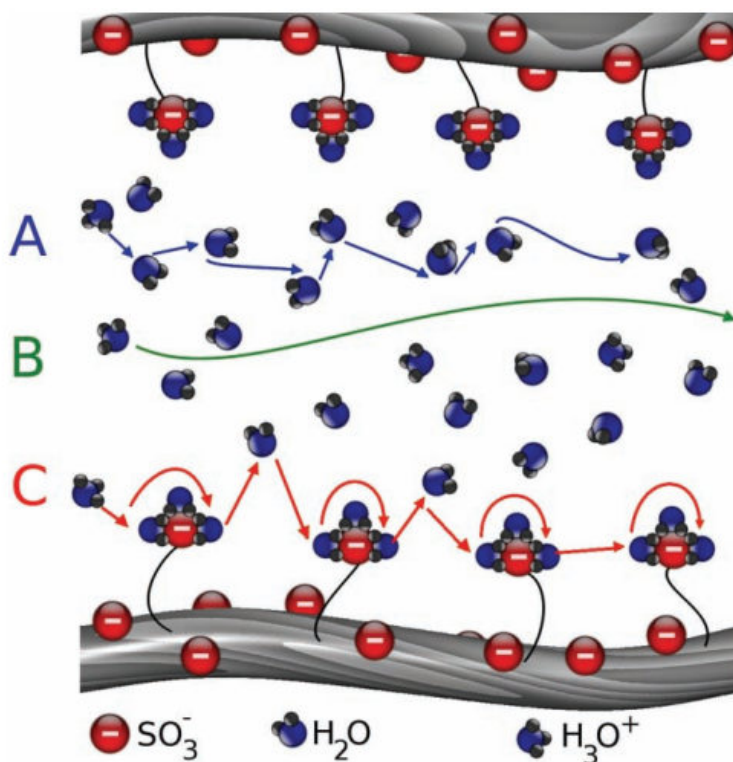


FIGURA 7.12: Mecanismos de transporte de H^+ en la membrana tipo PFSA Nafion®. Se representan los diferentes modos de conducción protónica en el electrolito sólido polimérico, donde se representan los mecanismos **A** = GROTTHUS, **B** = VEHICULAR y **C** = SUPERFICIAL. Adaptado de [528].

transferencia de los protones en este mecanismo depende de la energía de activación de la transformación. Esto tiene como consecuencia una rápida transferencia de protones, generando velocidades de un orden de magnitud superior a las del mecanismo vehicular. Por ello se estima que hasta el $\sim 90\%$ de la transferencia de protones en las membranas PEM tipo PFSA es debido al mecanismo de Grotthuss [534, 535].

Pretratamiento de la membrana de Nafion®

En este trabajo de investigación se han empleado para el desarrollo de los MEAs bajo estudio, membranas ácidas perfluoradas de Nafion® 117. Las membranas adquiridas, originalmente vienen en la forma H^+ , pero antes de utilizar cualquiera de las membranas de la familia de Nafion® se debe realizar un tratamiento de limpieza-hidratación que consiste en una serie de cinco etapas. Cada etapa del pretratamiento tiene un propósito específico para lograr conseguir una membrana intercambiadora de protones que presente el mejor rendimiento como electrolito polimérico, una vez

que forme parte del ensamble MEA. En la Figura 7.13 se puede observar una parte de membrana (a) previo al tratamiento y (b) membrana tratada.



FIGURA 7.13: Tratamiento de membrana de Nafion®. Fotografías (a) membrana sin tratar y (b) membrana tratada.

Brevemente, se describe el procedimiento [537, 538, 66] que se ha empleado para acondicionar las membranas de Nafion® 117 utilizadas en este trabajo de investigación (Figura 7.14):

1. En primer lugar, se sumerge la membrana a tratar en una solución acuosa de peróxido de hidrógeno al 3 %. Se mantiene dentro de la solución durante 1 h a temperatura constante de 90 °C. La función de esta etapa es degradar las posibles impurezas de origen orgánico que puede contener la membrana.
2. Una vez finalizada la primera etapa, se retira la membrana de la solución y se enjuaga vigorosamente con agua Milli-Q®. Luego se la deja en agua Milli-Q® durante 15 min a temperatura ambiente.
3. Posteriormente, la membrana se coloca en una solución acuosa de ácido sulfúrico 0,5 M y se mantiene la temperatura constante ($T = 90\text{ °C}$) durante 3 h. Esta etapa es de gran importancia, ya que disuelve cualquier impureza metálica que pueda contener y la convierte nuevamente a su forma H^+ .
4. Luego de realizar el tratamiento con la solución ácida, la membrana es retirada de la solución y se repite la etapa # 2.
5. Como última etapa del pre-tratamiento, las membranas de Nafion® se sumergen en agua de calidad Milli-Q® a 90 °C durante 3 h.

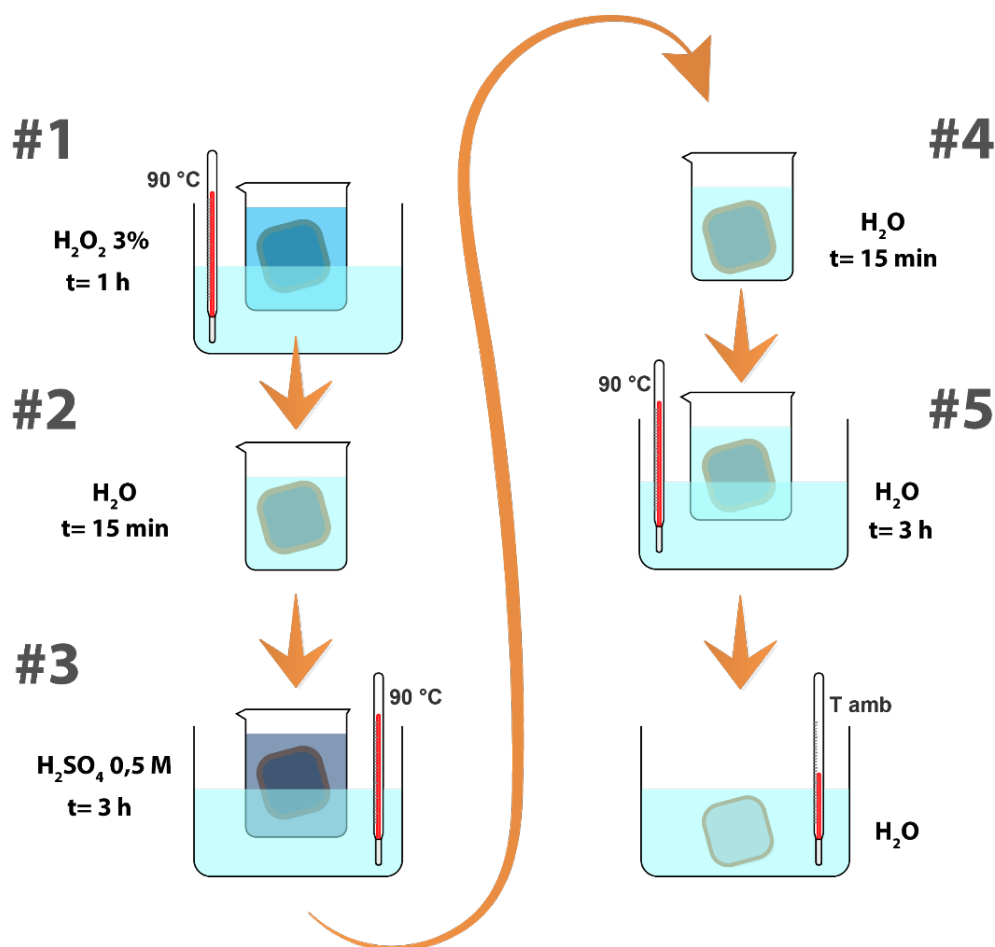


FIGURA 7.14: Esquema del protocolo de tratamiento del Nafion®.

Una vez finalizado este pre-tratamiento para acondicionar las membranas, que serán utilizadas para conformar el electrolito polimérico de los MEAs, se almacenan en agua Milli-Q® a temperatura ambiente hasta ser utilizadas.

7.3. Electrodos

En las celdas de combustible cada celda unitaria o MEA posee un par de electrodos; un ánodo y un cátodo. En el primero, ocurre la electrooxidación del combustible y en el cátodo la electroreducción de oxígeno. Los electrodos utilizados en las celdas de combustible de tecnología PEM suelen denominarse electrodos de difusión de gases ya que los reactivos para llegar a la zona de reacción deben atravesar todo el espesor del electrodo ingresando por su parte trasera y atravesando la GDL y CL. En el cátodo, el reactivo es gaseoso (O_2) y el producto es líquido (agua). En

el ánodo, de la PEMFC, el reactivo es H_2 gaseoso y en la DMFC el combustible es metanol (comúnmente líquido) pero el producto es gaseoso (CO_2). Por ello, los electrodos deben tener la capacidad de permitir el ingreso o egreso de gases, al mismo tiempo que se evacua rápidamente el agua (en el cátodo) para evitar la inundación del electrodo (aumento de la resistencia a la transferencia de material del O_2) y se permite el adecuado ingreso de metanol líquido (en el ánodo). Debido a que no sólo se debe permitir el ingreso de gases con la menor resistencia posible, sino que también se debe tener la capacidad de transportar líquidos, muchos investigadores prefieren denominar a estos electrodos como transportadores porosos, en vez de electrodos de difusión de gases.

Las capas que componen los electrodos porosos son de un espesor muy delgado sobre todo la CL que es la más fina ($\sim 30 \mu m$) ya que un porcentaje de su composición es el material catalítico (generalmente de alto costo). Luego le sigue la mPL con un espesor que ronda los $50 - 100 \mu m$ y finalmente la MPL que es la capa más voluminosa ($\sim 200 - 300 \mu m$), sobre todo si se trata de tela de carbón, en vez de papel de carbón. Por lo tanto, los electrodos porosos suelen tener un espesor inferior a los $500 \mu m$ (Figura 7.15).

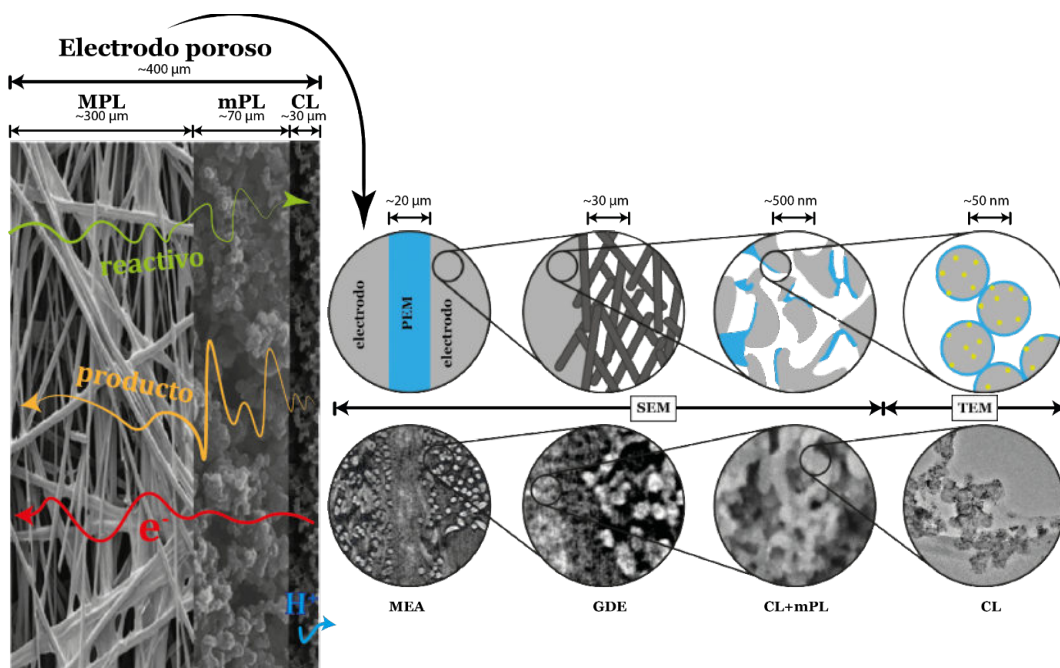


FIGURA 7.15: Esquema de la estructura del electrodo poroso. Se indican los procesos de transporte. Adaptado de [539, 540].

Las características principales que debe presentar el electrodo de transporte

poroso, además de aquellas características específicas correspondientes a la CL (ver Sección 7.3.1), son alta conductividad eléctrica, alta permeabilidad de gases, mínima resistencia al transporte de líquidos (incluida la remoción de agua en el cátodo), buenas propiedades mecánicas, buena estabilidad, baja corrosión y bajo costo, entre otras. Estas mismas características aplican a la capa difusora ya que son parte del electrodo poroso.

7.3.1. Capa catalítica

La capa catalítica es un componente clave de las celdas de combustible tipo PEM, ya que en ella ocurren las reacciones electroquímicas de oxidación (CL anódica) y la reducción (CL catódica). Es una capa muy delgada, generalmente $<50\ \mu\text{m}$, compuesta principalmente por el catalizador (generalmente partículas metálicas electroactivas soportadas sobre negro de carbón), el ionómero conductor de protones (comúnmente Nafion[®]) y politetrafluoroetileno (PTFE) (Figura 7.16). Dependiendo de las proporciones utilizadas de los componentes, la CL, puede ser hidrofílica o hidrofóbica.

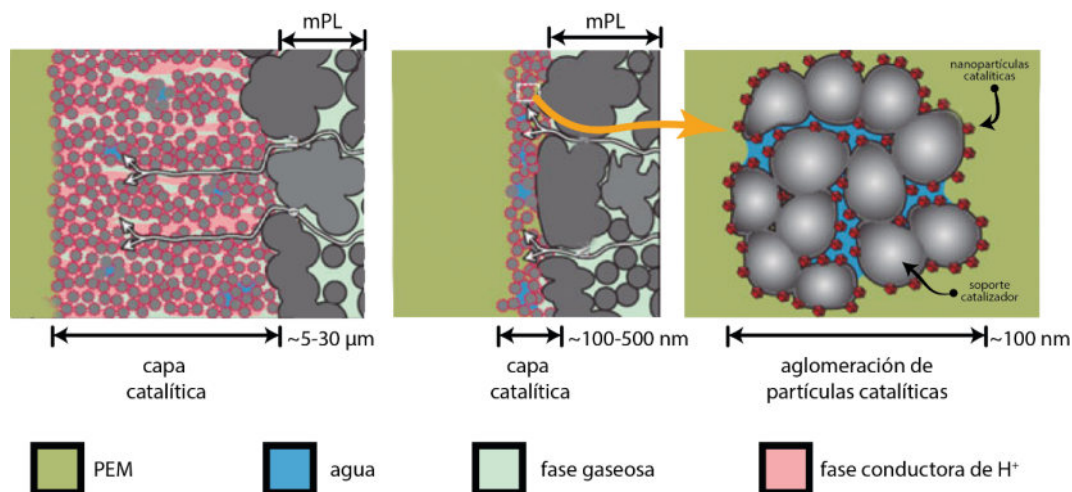


FIGURA 7.16: Estructura de la capa catalítica. Adaptado de [59].

La CL debe, idealmente, tener la capacidad de transportar el reactivo hacia la interfase, electro-oxidarlo/reducirlo (con el menor sobrepotencial posible), permitir evacuar fácilmente los productos, transportar los protones hacia la PEM y conducir los electrones hacia los colectores de corriente por medio de la GDL, todo con la menor resistencia posible. Por lo tanto, se requiere que posea la mayor porosidad posible

y un óptimo en su carácter hidrofílico/hidrofóbico, sin aumentar sustancialmente la resistencia iónica y electrónica, para maximizar el transporte de fluidos tanto gaseosos como líquidos.

La Figura 7.17 muestra una imagen HRTEM donde puede observarse claramente las partículas del carbón empleado como soporte, las nanopartículas catalíticas dispersadas sobre el C y el ionómero que los rodea otorgando conductividad iónica a la CL. En la Sección 4.5 se han explicado sintéticamente los métodos más empleados en la actualidad para la síntesis de los electrocatalizadores que conforman la CL.

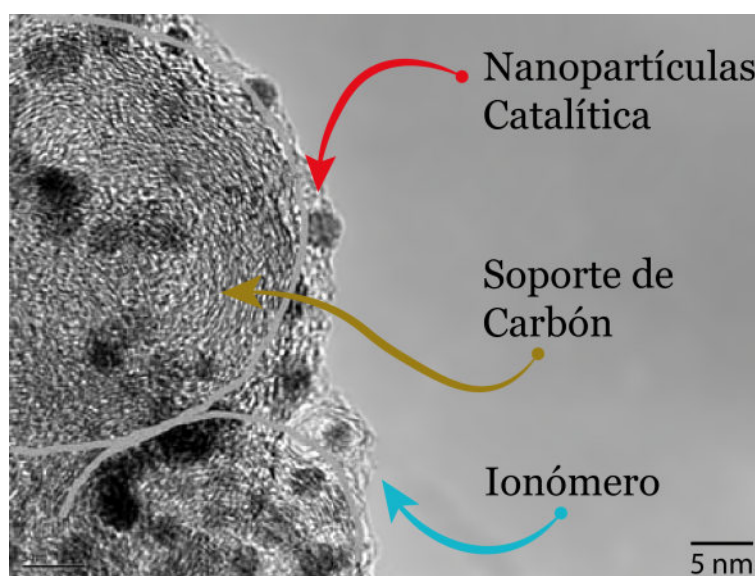


FIGURA 7.17: Imagen TEM de alta resolución del catalizador soportado de la CL.

La capa catalítica debe maximizar el área electroquímicamente activa a la vez que debe minimizar la carga o contenido de catalizador, maximizando la utilización del catalizador para disminuir el costo.

Las principales características que debe presentar la CL son [57]:

- Alta selectividad y actividad electrocatalítica.
- Buena tolerancia a impurezas o venenos.
- Mínima degradación, buena durabilidad.
- Buena conductividad electrónica y protónica.

- Eficiente transporte de reactivos y productos a través de ella.
- Alta utilización de catalizador.
- Alta ECSA.
- Mínima carga de metales preciosos.
- Bajo costo.

Zona de triple fase

La capa catalítica porosa debe permitir la llegada de reactivos a los sitios de reacción y la salida de los productos. Para que esto ocurra, las partículas catalíticas deben estar en íntimo contacto con el material carbonoso (conductor e^-) y con el ionómero (conductor H^+). A la región donde esto ocurre, se la denomina zona de triple fase (Figura 7.18).

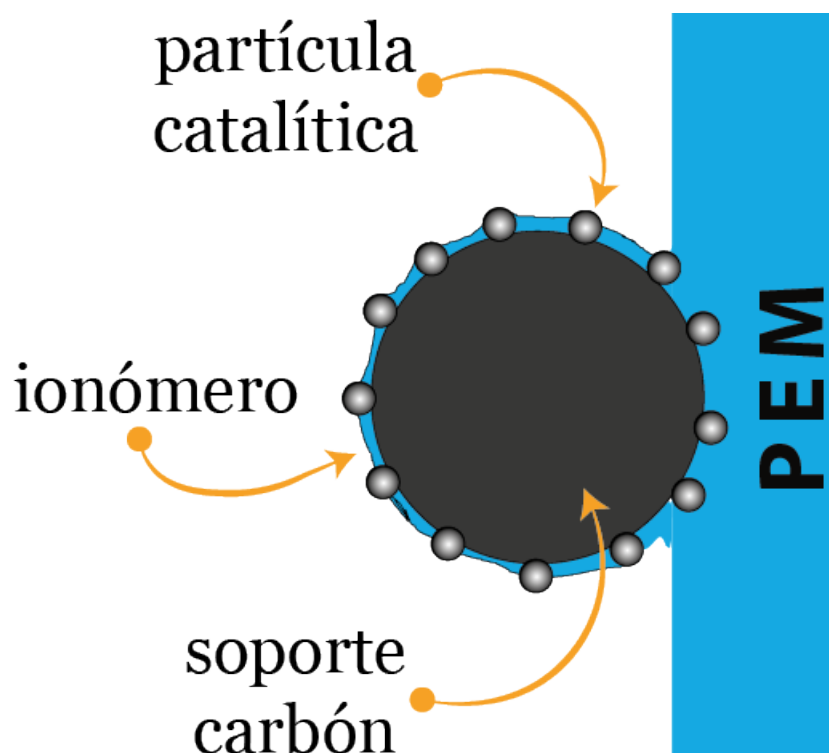


FIGURA 7.18: Esquema de la Zona de Triple Fase.

Las reacciones electródicas sólo pueden proseguir en las interfases electrodo/electrolito que se encuentren en las zonas de triple fase. Esto se debe a que, en

el ánodo, el metanol alcanza los sitios activos a través de los poros de la CL y luego de la electrooxidación, el CO_2 abandona la CL por los mismos canales que forman los poros, pero los H^+ deben transportarse hacia la PEM por medio del ionómero que se encuentra en contacto con la nanopartícula catalítica y los e^- generados deben dirigirse hacia los colectores de corriente por medio del carbón conductor, donde se encuentra soportada la nanopartícula. En el caso del cátodo (ver Figura 7.19A), para que la electroreducción de oxígeno ocurra, en el sitio de reacción se deben encontrar en simultáneo el O_2 y los H^+ y e^- generados en el ánodo. El O_2 llega a través de los poros de la CL, los H^+ viajan por la PEM y llegan al sitio de reacción por medio del ionómero que debe estar en contacto con la nanopartícula donde ocurre la reacción, y los e^- que fueron transportados por medio de un circuito eléctrico externo hasta el cátodo y alcanzaron el sitio activo por medio del carbón, que debe estar en íntimo contacto con la nanopartícula catalítica en cuestión.

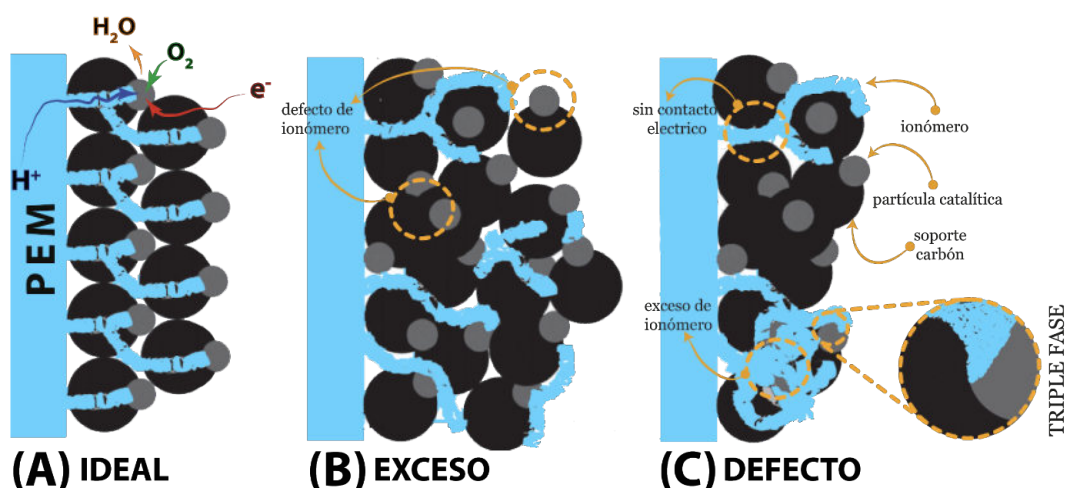


FIGURA 7.19: Esquema de los tres posibles escenarios que puede presentar una CL respecto a la carga de catalizador. **A** = IDEAL, **B** = EXCESO y **C** = DEFECTO. Adaptado de [541].

La CL debe estar diseñada para maximizar la cantidad de zonas de triple fase, por ende, la carga catalítica sobre el soporte conductor y la proporción catalizador/ionómero debe estar optimizada para conseguir la mayor cantidad de sitios de reacción que sean activos. En la Figura 7.19 se esquematizan los tres posibles escenarios que puede presentar una CL, donde en la Figura 7.19A posee una carga catalítica ideal, en la Figura 7.19B un exceso de catalizador y en la Figura 7.19C un defecto en la carga de catalizador. En el primer caso, todas las nanopartículas se encuentran dentro de zonas de triple fase y son, por ende, partículas activas donde es

posible que ocurra la reacción. En las situaciones 7.19B y 7.19C, si bien existen zonas de triple fase, ciertas nanopartículas son inactivas ya sea que tienen un defecto de ionómero y, por ende, los H^+ no pueden llegar, o bien tienen un exceso de ionómero que impide el contacto eléctrico entre las partículas de carbón. Además, ocurre que el ionómero puede cubrir toda una nanopartícula catalítica aislándola e impidiendo que el reactivo se ponga en contacto con ella. Un exceso de ionómero puede también disminuir significativamente la porosidad de la CL dificultando la llegada de reactivo (líquido o gaseoso) a los sitios de reacción o restringir la evacuación de los productos desde esa capa.

Preparación de la capa catalítica

En la preparación de las capas catalíticas de este trabajo de investigación se utilizó la técnica de deposición de una tinta del catalizador sobre la GDL por medio de spray.

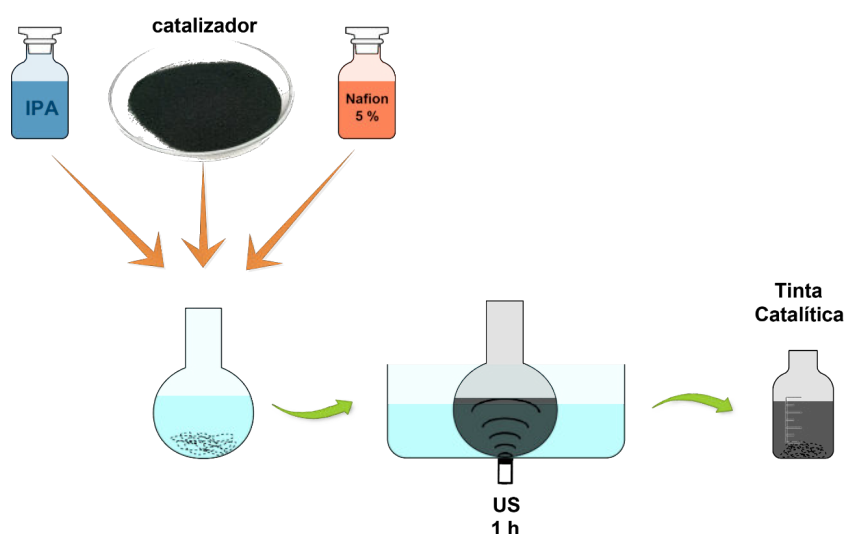


FIGURA 7.20: Esquema del procedimiento de preparación de la Tinta Catalítica.

Las tintas fueron preparadas utilizando el catalizador soportado sobre carbón, solución de Nafion[®] al 5 % y como solvente isopropanol de grado analítico. Una vez mezclado los componentes, la tinta resultante fue sometida a ultrasonido durante 60 min a temperatura ambiente para homogeneizar el dispersado (Figura 7.20).

El dispersado fue aplicado con un aerógrafo profesional utilizando nitrógeno de alta pureza a presión para vehiculizar el dispersado en pequeñas gotas.

7.3.2. Capa difusora macroporosa

El electrodo de difusión de gases está compuesto por una serie de capas con diferentes materiales, composiciones, propiedades y funciones específicas. Además de la CL, posee una capa porosa llamada capa difusora (GDL) o *backing layer* que generalmente está compuesta por dos subcapas: una macroporosa (MPL) y otra microporosa (mPL).



FIGURA 7.21: Capa Difusora Macroporosa: Tela de carbón. Izquierda: Fotografía, Derecha: Imagen SEM.

La MPL es generalmente un material basado en fibras de carbón conductoras de la electricidad. Comúnmente, en la práctica, se utiliza *carbon-cloth* (tela de carbón) o *carbon-paper* (papel de carbón). Estos materiales presentan una alta porosidad ($>70\%$) y muy buena conductividad eléctrica, además de presentar muy buena estabilidad y buenas propiedades mecánicas.

La tela de carbón es un tejido de fibras de carbón flexible y delgado, muy similar a los tejidos convencionales. Estos materiales tienen muy buena resistencia mecánica, son muy flexibles y de baja densidad ($\sim 0,3 \text{ g cm}^{-3}$), por lo tanto son livianos y de alta permeabilidad (~ 50 darcys) [542]. Las telas de carbón que se suelen utilizar en las MPL tienen un espesor, generalmente, entre $350 - 500 \mu\text{m}$, pero pueden comprimirse hasta en un 50% en el proceso de armado del MEA. La

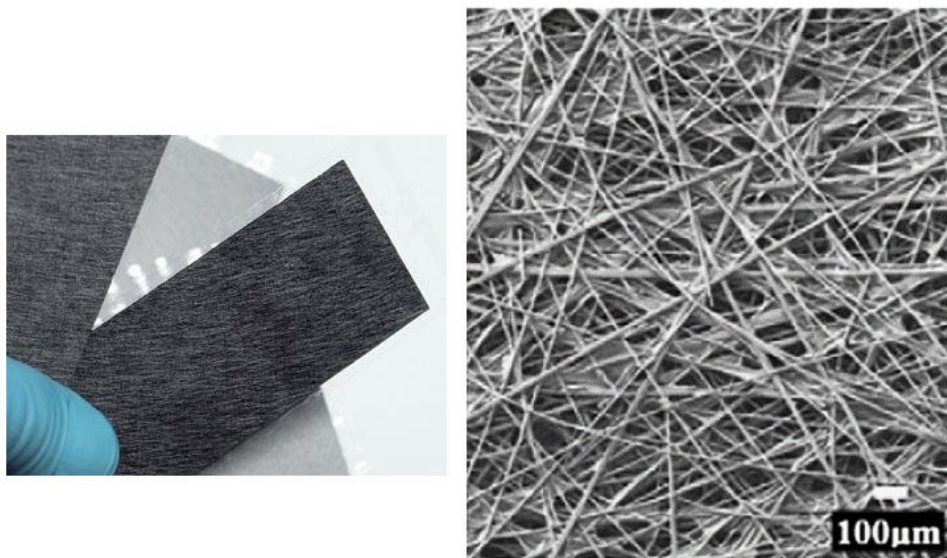


FIGURA 7.22: Capa Difusora Macroporosa: Papel de carbón. Izquierda: Fotografía, Derecha: Imagen SEM.

Figura 7.21 muestra una tela de carbón típica junto a una imagen SEM donde puede apreciarse la microestructura del tejido.

El papel de carbón es un material más delgado que la tela, que se produce uniendo fibras de carbón en forma azarosa. Es más liviano que la tela, pero con menor resistencia mecánica y es más rígido pero frágil. El papel de carbón es menos denso ($\sim 0,45 \text{ g cm}^{-3}$) y debido a que presenta menor porosidad, su permeabilidad es menor (~ 10 darcys) [542]. El espesor de los papeles de carbón empleados en GDL son típicamente 150 - 250 μm y al ser rígidos, no se compactan tanto como la tela de carbón ($<20 \%$) en el proceso de fabricación del MEA. En la Figura 7.22 se observa una fotografía de un papel de carbón típico junto a su imagen SEM.

Tanto la tela de carbón como el papel de carbón generalmente tienen carácter hidrofílicos, por lo tanto, para evitar la acumulación de líquidos en el electrodo, la MPL suele ser tratada con PTFE para aumentar el grado de hidrofobicidad y de esta forma evitar que los poros queden obstruidos por líquidos, lo que se conoce como inundación del electrodo. Para este procedimiento suele utilizarse un dispersado de PTFE en el cual se sumerge la tela o el papel de carbón y finalmente se lo deja en estufa a uno 300 - 400 $^{\circ}\text{C}$ para eliminar todo el solvente. Se suelen aplicar cargas de PTFE de entre un 5 a un 30 %. Cabe resaltar que, al aumentar el contenido de PTFE en las fibras, la MPL disminuye su conductividad eléctrica. En la Figura 7.23 se puede

observar micrografías SEM de una tela y un papel de carbón previo y posterior al tratamiento con PTFE. Como una medida del grado de hidrofobicidad/hidrofilicidad cada imagen tiene una fotografía de una gota de agua sobre la superficie de cada uno de los materiales donde se puede apreciar claramente como cambia el ángulo de contacto con el tratamiento con PTFE.

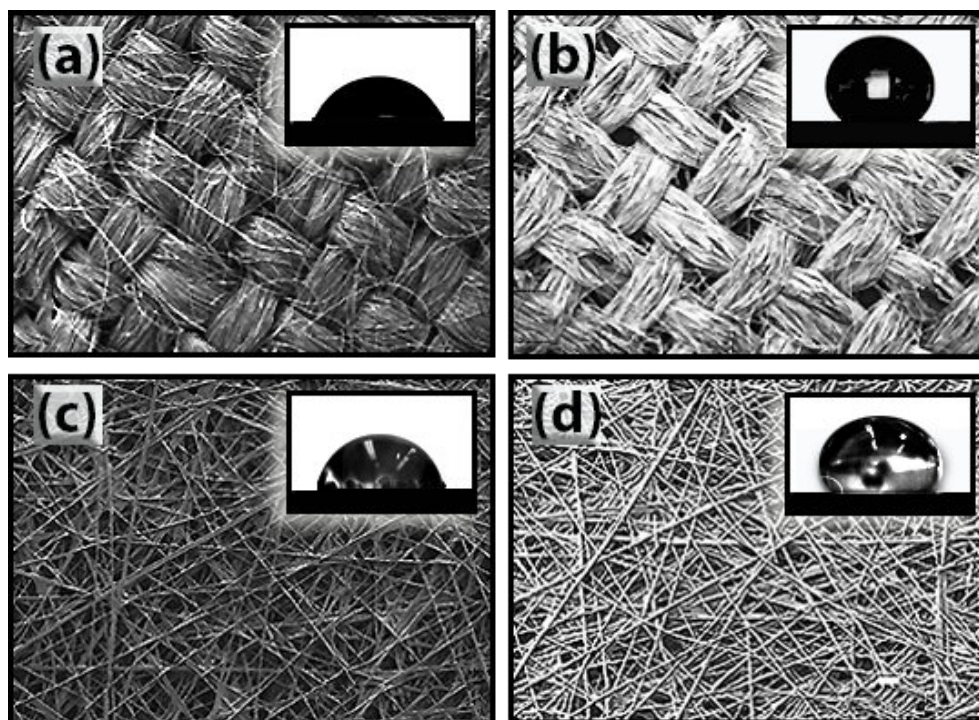


FIGURA 7.23: Tratamiento hidrofóbico de la *MPL*. Imágenes SEM de *MPL* sin tratar y tratado con PTFE. (a) Tela de Carbón sin tratamiento, (b) Tela de Carbón tratada, (c) Papel de Carbón sin tratamiento, (d) Papel de Carbón tratado.

7.3.3. Capa difusora microporosa

La capa mLP tiene la función principal de mejorar la interfase entre la MPL y la CL, generando una transición entre la porosidad de gran escala de la MPL (10 - 30 μm de poro) y la porosidad nanométrica de la CL (10 - 100 nm) y proporcionando una distribución más uniforme de los reactivos en la CL. La mPL suele fabricarse con negro de carbón, negro de acetileno u otro compuesto carbonoso conductor eléctrico y de dimensiones micrométricas junto con algún aglutinante o *binder*, generalmente PTFE. Los electrodos de difusión de gases pueden presentar o no la capa mPL. Estos electrodos con doble capa porosa de difusión de gases (MPL+mPL) también se suelen conocer como *Electrodos Los Alamos* (ELAT[®]), debido a que fueron desarrollados en

el Laboratorio Nacional de Los Álamos (*The Alamos National Laboratory*, LANL) del Departamento de Energía de los Estados Unidos (*DoE*) [543]. Los MEAs desarrolladas con estos electrodos multicapa presentan 7 capas, a diferencia de los MEAs de 5 capas más tradicionales. Estas 7 capas son:

- Capa Difusora Macroporosa Anódica (MPL_a).
- Capa Difusora Microporosa Anódica (mPL_a).
- Capa Catalítica Anódica (CL_a).
- Membrana intercambiadora de protones (PEM).
- Capa Difusora Macroporosa Catódica (MPL_c).
- Capa Difusora Microporosa Catódica (mPL_c).
- Capa Catalítica Catódica (CL_c).

7.3.4. Preparación de los electrodos de difusión de gases

En la práctica, se utilizan principalmente dos procedimientos de preparación de electrodos (o sus variantes) [544], que consisten en depositar el catalizador sobre la GDL o directamente sobre la PEM. En la literatura, al primer procedimiento se lo conoce como *Catalyst Coated Substrate* (CCS) y al segundo como *Catalyst Coated Membrane* (CCM). A su vez, la forma de aplicar el catalizador en estos procedimientos puede ser muy variado. Puede aplicarse en forma sólida, como emulsión, en forma de spray, por deposición de fase vapor, deposición electroquímica, o por síntesis química del catalizador directamente sobre el sustrato. En la Figura 7.24 se describe los dos métodos y, como ejemplo, se enumeran algunas de las formas de deposición de la CL. Strong et al. [545] y Bladergroen et al. [544] describen en forma detallada las diferentes técnicas para depositar el material catalítico en el proceso de conformación de la CL.

En este trabajo se desarrollaron tanto electrodos para el ánodo como para el cátodo con los materiales electrocatalíticos sintetizados en el laboratorio por diferentes técnicas (ver Secciones 5.4 y 6.4). Además, a modo de utilizarlos como referencias, se han preparado electrodos con materiales catalíticos comerciales, E-TEK[®], de

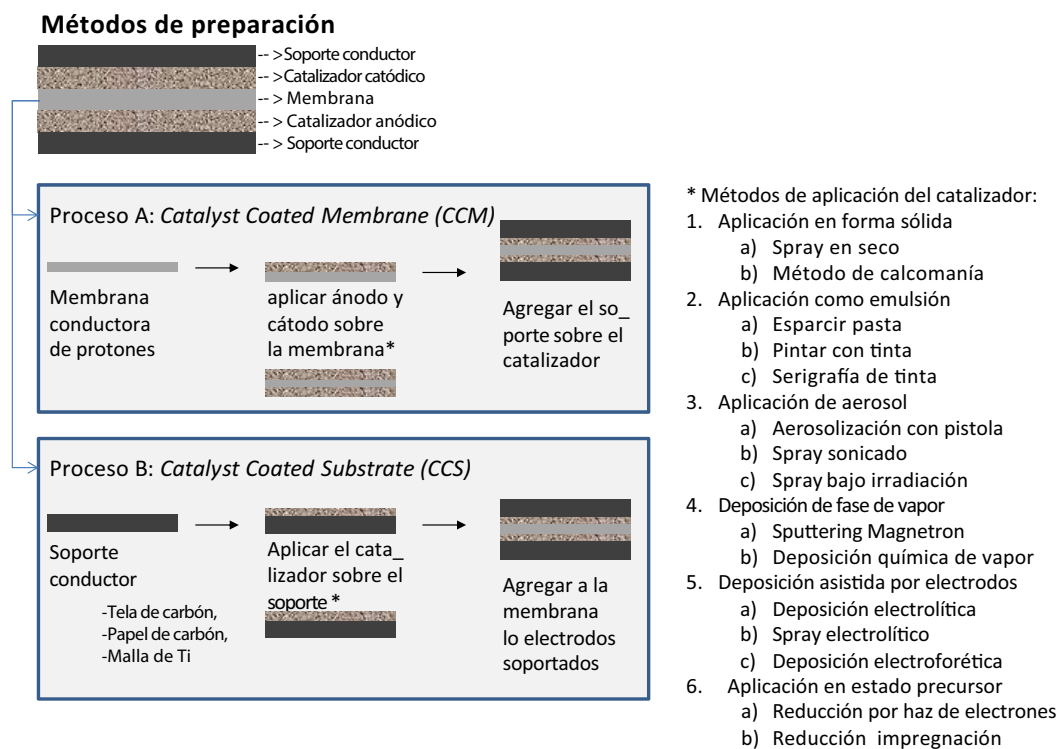


FIGURA 7.24: Esquema de los métodos de preparación de los electrodos. Adaptado de [544]

Pt/C y PtRu/C. Se utilizaron GDL comerciales (ELAT[®]) para todos los electrodos preparados. El área geométrica del electrodo, en todos los casos, fue de 5 cm². El procedimiento de preparación de los electrodos fue el CCS, utilizando la técnica de spray para realizar la CL.

Se procede en primer lugar a cortar la GDL en tamaños de 25 x 25 mm, luego se aplica una primera capa delgada de catalizador mediante el *spray* de la tinta catalítica preparada, se deja secar y se repite el procedimiento hasta alcanzar la carga catalítica deseada. Para ello, se pesa inicialmente la porción de GDL en una balanza analítica (previa eliminación de la posible humedad en estufa) y se procede de igual manera luego de dejar secar la capa catalítica. Por diferencia de pesada se determina si se alcanzó la carga deseada, de lo contrario se repite el procedimiento (ver Figura 7.25). Luego de aplicar cada delgada capa de catalizador sobre la GDL, y previo a la pesada para determinar la carga de catalizador alcanzada, el electrodo es secado en estufa hasta peso constante.

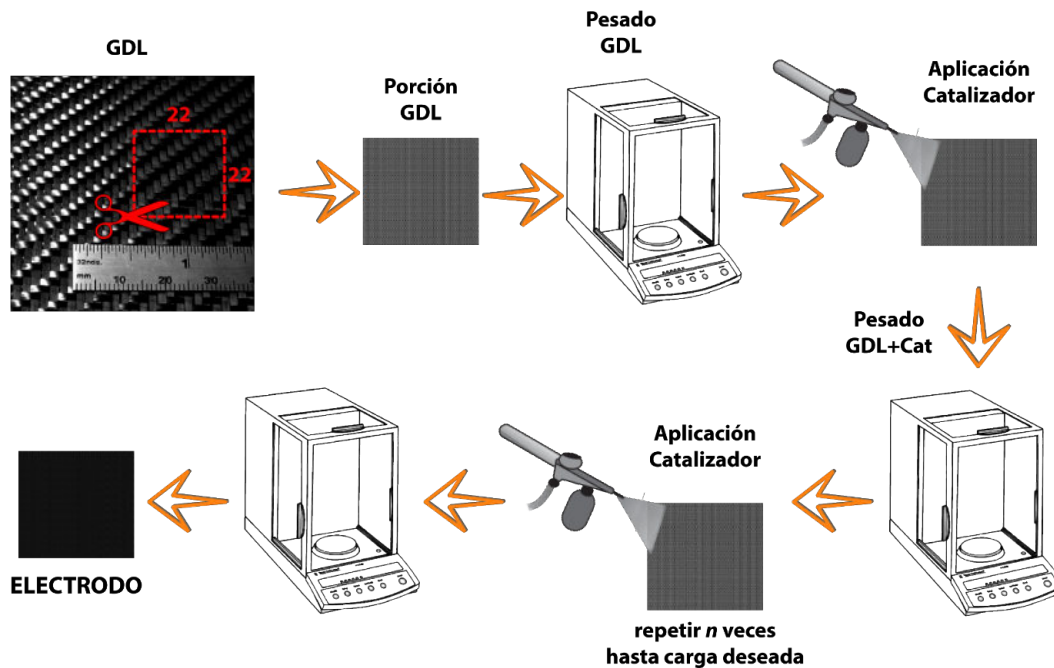


FIGURA 7.25: Procedimiento de preparación de los electrodos.

7.4. Técnicas de preparación del MEA

Para lograr un íntimo contacto entre los electrodos y la membrana intercambiadora de protones, los tres componentes suelen adherirse entre sí por medio de calor y presión para conformar lo que se denomina MEA. Existen muchos procedimientos para llevar a cabo la preparación del MEA, donde se varía la temperatura, presión y tiempo de ejecución. Para llevar a cabo un óptimo ensamblado se requiere equipamiento apropiado y específico, ya que una pobre adhesión de los componentes puede generar un bajo desempeño de la DMFC. Esto también puede ocurrir si no se aplica el calor o presión suficientes. Pero se debe tener en cuenta que una fuerza muy elevada o un exceso de calor podría ocasionar una disminución sustancial en la porosidad de las diversas capas que conforman el MEA dificultando o impidiendo la entrada y salida de reactivos y productos, respectivamente, teniendo como resultado una DMFC con bajo desempeño.

Para el desarrollo de los MEAs en este trabajo se empleó una prensa hidráulica con calefacción mediante resistencias eléctricas. Tanto la placa inferior donde se colocan los materiales a ser comprimidos como la placa superior que imprime la fuerza de compresión poseen un sistema individual de calefacción. El ensamblado del ánodo y

del cátodo sobre cada una de las caras de la PEM se llevó a cabo a 120 °C, aplicando una presión de 70 kgf cm⁻² por un tiempo de 120 s.

A continuación, se describe brevemente el procedimiento empleado para obtener los MEAs:

1. Se toma uno de los electrodos y se lo coloca sobre una lámina de Kapton[®] (ver Anexo E).
2. Se corta una parte de 5 x 5 cm de PEM pretratada (ver Sección 7.2.3).
3. Se coloca la porción de PEM hidratada sobre el electrodo.
4. Se acomoda la membrana hasta que quede centrada con el electrodo y con los lados paralelos y equidistantes al de los electrodos.
5. Se coloca sobre la membrana el otro electrodo.
6. Se acomoda hasta quedar exactamente en la misma posición que el primer electrodo.
7. Se cubre con mucho cuidado con una lámina de Kapton[®].
8. Se coloca sobre el plato inferior de la prensa (previamente calefaccionada).
9. Se aplica la presión bajando el plato superior y aplicando la fuerza necesaria.
10. Una vez terminado el prensado, se eleva la placa superior.
11. Se retiran las láminas de Kapton[®] con el MEA en su interior.
12. Se deja enfriar en un lugar plano y limpio.

De todos los MEAs desarrollados durante este trabajo de investigación, se presentan los resultados obtenidos con aquellos que han logrado un desempeño sobresaliente o que presentan alguna peculiaridad que se desea mostrar. Se han preparado diversos MEAs con los catalizadores desarrollados tanto como material electrocatalítico para la ORR en el cátodo (ver Sección 6.4) como para la MOR en el ánodo (ver Sección 5.4). Además, algunos MEAs poseen algún catalizador comercial en el ánodo, en el cátodo o en ambos. Esto es para ser usados como referencias o para poder

discernir si existen mejoras en la performance al emplear uno de los electrodos con materiales sintetizados en el laboratorio. En todos los casos se empleó como electrolito polimérico una membrana de Nafion[®] 117. Los MEAs se nombran indicando primero el material catalítico que compone el ánodo, seguido de aquel que fue utilizado en el cátodo separados por una barra en diagonal. Los MEAs cuya evaluación se presenta en la Sección 8.6 son: PtRu/Pt, PtRu/PtFeRu, PtRu/PtCoRu y PtCuRu/PtCoRu.

Capítulo 8

Estudio del prototipo de DMFC

8.1. Introducción

El objetivo principal de testear una celda de combustible es evaluar su desempeño bajo diferentes condiciones, como, por ejemplo, cómo cambia el voltaje cuando se altera la carga drenada a la celda de combustible o como varía la corriente al modificar el voltaje de la celda.

Las condiciones de funcionamiento de la celda de combustible, como la temperatura, la presión, la humedad relativa (HR) y la velocidad de flujo de los reactivos, pueden afectar significativamente el rendimiento de la celda. Por lo tanto, las condiciones de operación deberían optimizarse para obtener el máximo rendimiento. En general, el rendimiento de la celda de combustible aumenta al aumentar la temperatura, la presión, la HR y la velocidad de flujo de los reactivos (o número estequiométrico) [58].

Las pruebas de la celda de combustible PEM pueden clasificarse en tres modos: control de corriente, control de voltaje y control de potencia. En general, los modos de control de corriente y voltaje son los más comúnmente utilizados [58].

8.2. Celda prototipo

La celda de combustible prototipo de metanol directo empleada en este trabajo de investigación es una celda unitaria de 5 cm² de área geométrica activa, para

poder utilizar los MEAs que se han desarrollado según el procedimiento descrito en la Sección 7. Esta celda presenta la posibilidad de ser calentada, para trabajar a temperaturas superiores a la temperatura ambiente, por medio de un sistema de calefacción eléctrico. Tanto el combustible (solución de metanol) como el oxígeno son forzados a ingresar a la celda, por medio de una bomba de flujo y un sistema presurizado de gases, respectivamente; por lo tanto, se trata de un prototipo de DMFC activa.

8.2.1. Componentes de la DMFC

La celda unitaria utilizada posee un MEA, conformado por un ánodo, la membrana intercambiadora de protones y un cátodo (ver Sección 7), y otros componentes que suelen denominarse *hardware*, compuesto principalmente por las placas de flujo, los colectores de corriente, los sellos (*gaskets*) y las placas finales (Figura 8.1). La descripción de cada uno de los componentes de la celda de combustible y sus características fueron desarrolladas en la Sección 2.4.



FIGURA 8.1: Fotografía del *hardware* del prototipo de DMFC.

Las placas de flujo son monopolares, por tratarse de una celda unitaria, fabricadas en grafito. En una de las caras se han maquinado, en un área igual al área de los electrodos (5 cm^2), los canales de flujo tipo serpentín con dimensiones de 1 mm de espesor por 1 mm de lado y una separación de canal de 2 mm. Los canales de flujo en una de las caras de la placa de grafito se llevaron a cabo por un control numérico computarizado (CNC) con el fin de obtener un maquinado de alta precisión.

Las placas finales poseen en su cara superior dos orificios, uno para colocar una resistencia tipo cartucho para calefaccionar la celda y otro para ubicar un sensor de temperatura que conectado a un controlador PID (Proporcional-Integral-Derivativo) permite controlar el calentamiento. Además, la cara paralela a los electrodos posee los orificios de entrada y salida de reactivos y productos, respectivamente que son concéntricos con los orificios respectivos de las placas de flujo.

En el sellado de la celda, para evitar fugas, se utiliza una combinación de *gaskets* fabricados en PTFE y en silicona. Los *gaskets* son colocados entre las placas de flujo y el MEA, y su espesor es determinado mediante el cálculo de *pinch* (ver Sección 8.2.3). Los *gaskets* de PTFE son cortados a medida de una lámina de espesor deseado y los de silicona fueron construidos en el laboratorio utilizando silicona neutra con el espesor requerido.

El MEA debe ser manipulada de forma cuidadosa y teniendo en cuenta ciertas recomendaciones para evitar ser contaminado. Siempre debe emplearse guantes ya que la fase activa del MEA es altamente oxidante pudiendo causar daños en la piel, los ojos, etc. Además, el aceite propio de las manos podría contaminar el MEA. Nunca debe manipularse con elementos punzantes o cortantes que puedan dañarla. Se debe evitar exponer el MEA a compuestos orgánicos volátiles, aromáticos, alcoholes, entre otros y soluciones que contengan sulfuros, fosfatos, u iones metálicos ya que se puede envenenar de forma irreversible.

8.2.2. Armado de la celda

Un buen armado de la celda de combustible permite obtener mejores desempeños. Todos los componentes deben estar alineados adecuadamente y colocados en el orden adecuado, con las juntas y aislantes necesarios para evitar fugas, mezclado de reactivos y cortocircuitos. Además, la compresión de cierre, por medio del conjunto de bulones, arandelas y tuercas, debe realizarse con gran precisión para disminuir la resistencia eléctrica de contacto entre los componentes de la celda por los que se drena la corriente eléctrica, minimizar las fugas de reactivos y optimizar el transporte de reactivos y productos.

La selección del material y espesor de los *gaskets* tiene un rol muy importante

ya que debe permitir el contacto entre los componentes (para minimizar la resistencia eléctrica) pero a la vez debe impedir que el MEA se comprima en exceso ya que esto podría modificar la estructura porosa de los electrodos teniendo consecuencias negativas en el transporte de materia.

La fuerza de ajuste del conjunto bulón-tuerca se realiza con un torquímetro de precisión para obtener la compresión adecuada, una falta de ajuste aumenta la resistencia eléctrica de contacto entre las piezas y un exceso en el ajuste podría comprimir por demás los electrodos disminuyendo su grado de porosidad. Con el fin de conseguir una compresión de cierre homogénea en toda la celda, se comienza ajustando suavemente una de las tuercas sin llegar al torque requerido, luego se procede del mismo modo con la tuerca que se encuentra en diagonal a la primera, después con la que se encuentra a uno de los lados y finalmente con la que está ubicada en diagonal a esta última. Este procedimiento se realiza sucesivamente hasta alcanzar el torque final necesario en todas las tuercas.

Antes de comenzar con el armado de la celda, todos los componentes del hardware son limpiados adecuadamente con alcohol isopropílico y agua destilada.

El armado se realiza siguiendo la siguiente secuencia (Figura 8.2):

1. Se toma un plato final y se le coloca por la parte trasera los bulones y arandelas aisladas.
2. Las guías de material aislante que servirán para que todos los componentes queden alineados.
3. Juntas tóricas de silicona en los orificios de entrada y salida de fluidos en la cara interna del plato final.
4. Una lámina polimérica, que actúa de aislante eléctrico entre el plato final y el colector de corriente.
5. Un colector de corriente.
6. Placa de flujo con la cara lisa en contacto con el colector de corriente.
7. *Gasket*.

8. El MEA.
9. *Gasket*.
10. La otra placa de flujo con la cara que posee el maquinado en contacto con el electrodo.
11. El otro colector de corriente.
12. Las juntas tóricas de silicona del segundo compartimento.
13. Una lámina polimérica aislante.
14. El otro plato final.
15. Se colocan las arandelas y las turcas.
16. Finalmente, con el torquímetro, se realiza la fuerza de ajuste como se describió anteriormente.

8.2.3. Cálculo del *pinch*

El *pinch* está definido por la diferencia de espesor del MEA y el espesor de los *gaskets* (Ecuación 8.1). El *pinch* determinará el grado de compresión de la GDL cuando se ejerce un cierto torque de ajuste a la celda. Dependiendo de los materiales y procedimiento de fabricación de la GDL, se tendrá un valor óptimo de *pinch*, el cual generalmente se encuentra entre unos 250 - 500 μm , lo que corresponde a una compresión que disminuye en un 20 - 50 % el espesor de la GDL respecto al valor inicial sin comprimir. En la Figura 8.3 se esquematiza un MEA junto a los *gaskets* del ánodo y del cátodo, se identifican los espesores de los diferentes componentes y se señala el *pinch* anódico (L_{pa}) y el *pinch* catódico (L_{pc}).

$$L_p = t_{MEA} - t_{gaskets} \quad (8.1)$$

donde

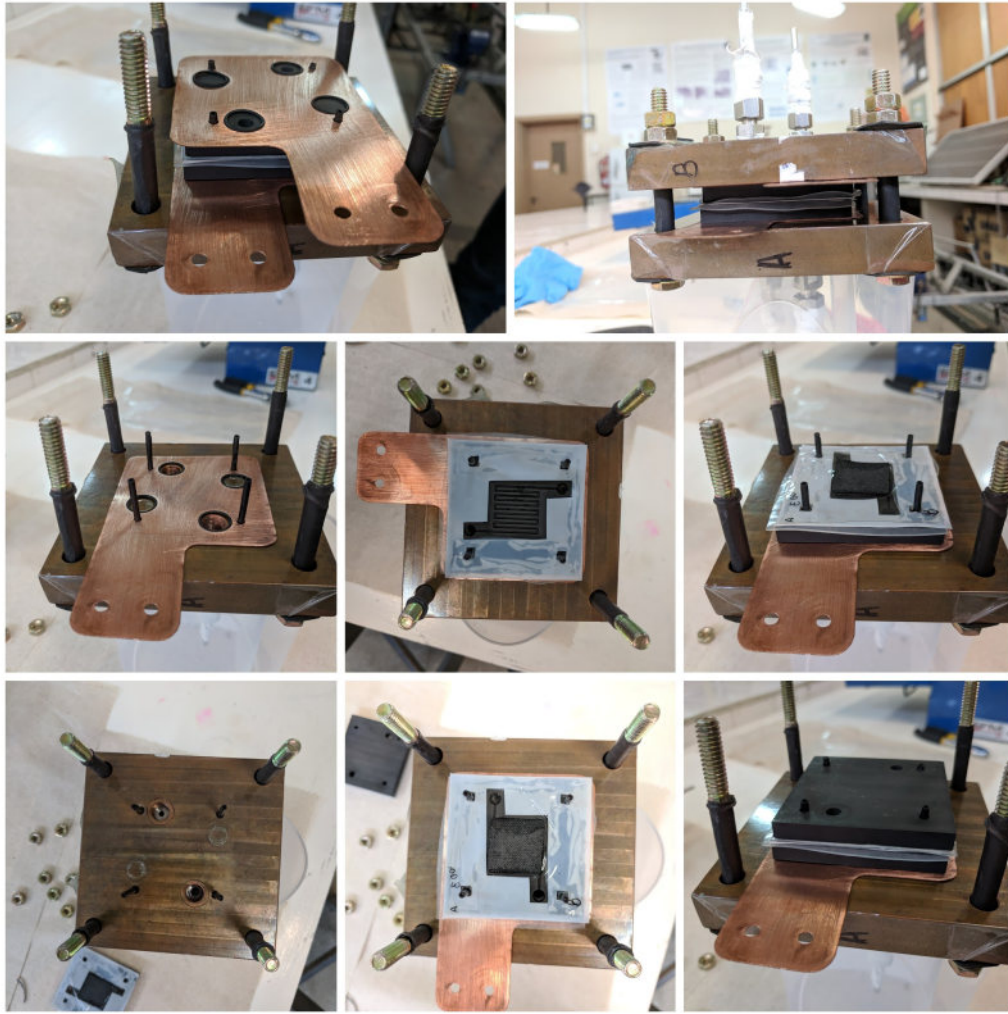


FIGURA 8.2: Fotografías del armado de la DMFC.

$$t_{MEA} = t_{GDL-MPL_c} + t_{GDL-mPL_c} + t_{CL_c} + t_{PEM} + t_{GDL-MPL_a} + t_{GDL-mPL_a} + t_{CL_a} \quad (8.2)$$

y

$$t_{gaskets} = t_{gasket_c} + t_{gasket_a} \quad (8.3)$$

además

$$L_p = L_{p_c} + L_{p_a} \quad (8.4)$$

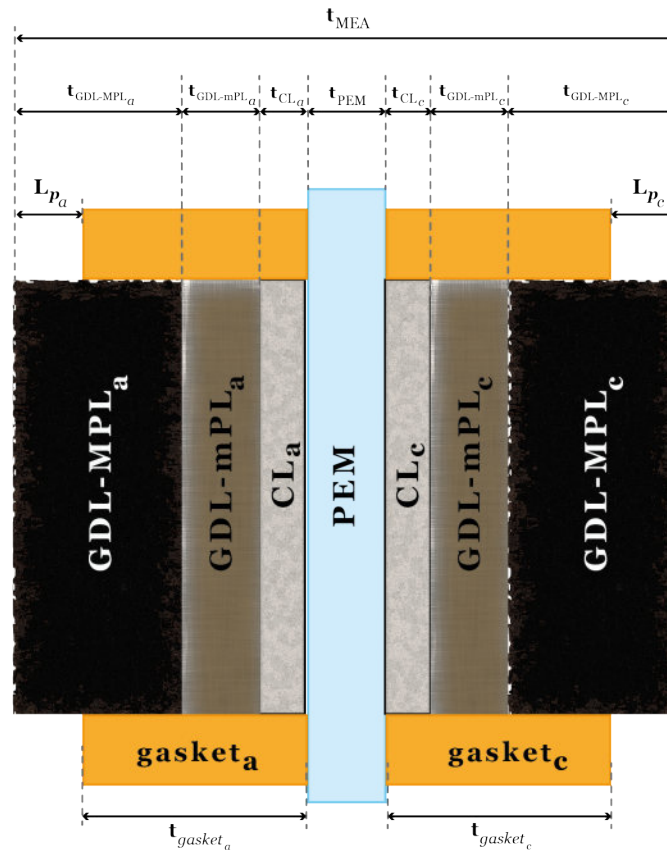


FIGURA 8.3: Esquema de la MEA y los gaskets con sus espesores.

L_p será un porcentaje del $t_{GDL-MPL}$, correspondiente a la disminución de su espesor.

8.2.4. Verificación del armado

En primer lugar, se debe verificar que ambos compartimentos de la celda (anódico y catódico) no se encuentren en cortocircuito, para lo cual se debe verificar una baja conductividad entre los colectores de corrientes. Con un multímetro o con el

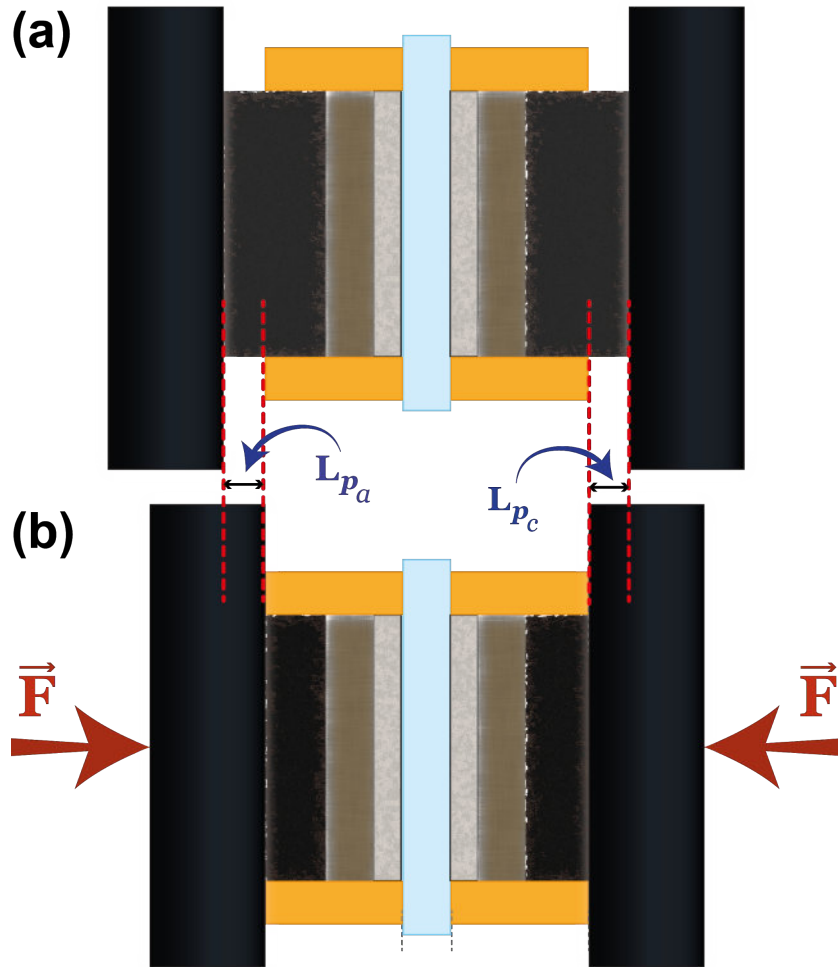


FIGURA 8.4: Esquema para el calculo del *pinch*. (a) MEA antes de cerrar la celda y (b) MEA comprimido debido al ajuste de la celda.

potenciostato se coloca uno de los terminales en contacto con un colector de corriente, y el otro terminal del dispositivo de medición en contacto con el otro colector de corriente y se mide la conductividad entre ambas piezas metálicas. La conductividad medida debe ser muy baja para poder asegurar que ninguna pieza conductora de uno de los compartimentos se encuentra en contacto eléctrico con otra pieza del otro compartimento. Además, se debe medir la conductividad entre el colector de corriente y el plato final de un mismo compartimento para verificar una buena aislación entre ambas piezas. Si se verifica una alta conductividad, se pueden realizar adicionalmente medidas similares entre las placas de flujo y otros componentes de la celda con el fin de encontrar algún posible error en el armado de la celda. En ese caso, la celda debe ser desarmada para verificar y corregir el error de ensamblado.

Las fugas son también otra causa de un mal armado de la celda, por lo tanto,

antes de testear la celda o utilizarla para alimentar de electricidad algún dispositivo específico se debe verificar que no se produzcan fuga de fluidos desde la celda. Para verificar un buen sellado en toda la celda, se inyectó nitrógeno hasta alcanzar 3 bares de presión interna en la celda, se cerró el circuito de gases y con un manómetro conectado a la salida de cada compartimento de la celda se verificó que la presión en ambos compartimentos no caía en el tiempo. Si por algún motivo se fuga nitrógeno por alguna unión mal sellada de la celda, la presión indicada en el manómetro comienza a descender, lo que indica que la celda no se encuentra debidamente armada. En caso de que la presión comienza a bajar en el tiempo, la fuga puede ser localizada sumergiendo la celda en un recipiente con agua destilada. Cuando la zona donde se fuga nitrógeno queda sumergida, se observa la salida de burbujas en este sector. Esta metodología es muy útil para poder verificar, identificar, localizar y resolver problemas de sellado en el armado de la celda. Para poder solucionar este inconveniente generalmente la celda debe ser desarmada o eventualmente, dependiendo de la fuga, se puede verificar el torque en cada bulón con el fin de obtener un sellado hermético.

8.3. Estación de testeo

La celda de combustible requiere una serie de dispositivos auxiliares para su adecuado funcionamiento, tal como se explicó en la Sección 2.6, por ejemplo, sistema de calentamiento, bomba de flujo para suministrar el metanol al ánodo, etc. Una estación de testeo debe contener los mismos sistemas auxiliares que necesita la celda de combustible, pero los sistemas suelen ser más sofisticados permitiendo un mayor control de todas las variables de la forma más independiente posible y debe permitir el funcionamiento de la celda bajo diferentes condiciones de operación específicas pudiendo modificar de forma precisa una gran cantidad de variables (por ejemplo presión de los gases, caudal, humidificación, temperatura, etc.). Además de los sistemas de control necesarios para poder lograr las condiciones específicas de operación (por ejemplo flujómetros, reguladores de presión, válvulas, etc.), se debe contar con un sistema de evaluación de algunas variables que sirvan de indicadores de la performance o comportamiento de la celda (por ejemplo un potencióstato-galvanostato), aplicando además diferentes técnicas específicas (por ejemplo técnicas electroquímicas) para llevar a cabo protocolos que generen resultados comparativos para diferentes

experiencias.

Dado que el rendimiento de la pila de combustible depende en gran medida de las condiciones de funcionamiento, una buena configuración de prueba debe permitir un control flexible de las presiones de funcionamiento, las temperaturas, los niveles de humedad y las velocidades de flujo de los gases reactivos [57].

El sistema de testeo utilizado dispone de gases de alta pureza (H_2 , N_2 y O_2), y suministro de metanol por medio de bomba peristáltica. El sistema permite controlar el caudal de los fluidos, humidificación y la temperatura y presión de la celda. Permite además controlar y medir la corriente y voltaje por medio del conjunto de potencióstato galvanostato (*Gamry Reference 3000*[®], ver Apéndice F) y *Gamry Reference 30k Booster*[®] (ver Apéndice G). En la Figura 8.5 se muestra un diagrama simplificado de la estación de testeo empleada en este trabajo de investigación.

8.3.1. Instalación de la celda en la estación de testeo

Una vez verificado que tanto el sistema de testeo como la celda de combustible se encuentran en condiciones, no existen fugas, la puesta a tierra está colocada, se procede a instalar la celda a ser testada dentro del banco de pruebas. Se debe ser muy cauto con las conexiones eléctricas, la selección del fluido y las condiciones del mismo.

El equipo de medición posee un cable denominado positivo, un cable sensor positivo, uno negativo y su correspondiente sensor y un cable denominado referencia. En general, los cables positivo y sensor positivo se conectan al ánodo de la celda, mientras que los cables negativo, sensor negativo y referencia se conectan al colector de corriente del cátodo de la celda. Esto puede variar dependiendo del tipo de experiencia que se esté realizando, pero siempre se debe tener la seguridad de que todos los cables se encuentran conectados al terminal de la celda adecuado, previo a comenzar cualquier medición.

En cuanto a la selección de los fluidos que deben ingresar a los compartimentos de la celda y las condiciones en las que lo hacen, se debe verificar también con gran atención para evitar accidentes. En general, el compartimento anódico es alimentado con una solución acuosa de metanol y el catódico con oxígeno de alta pureza. La

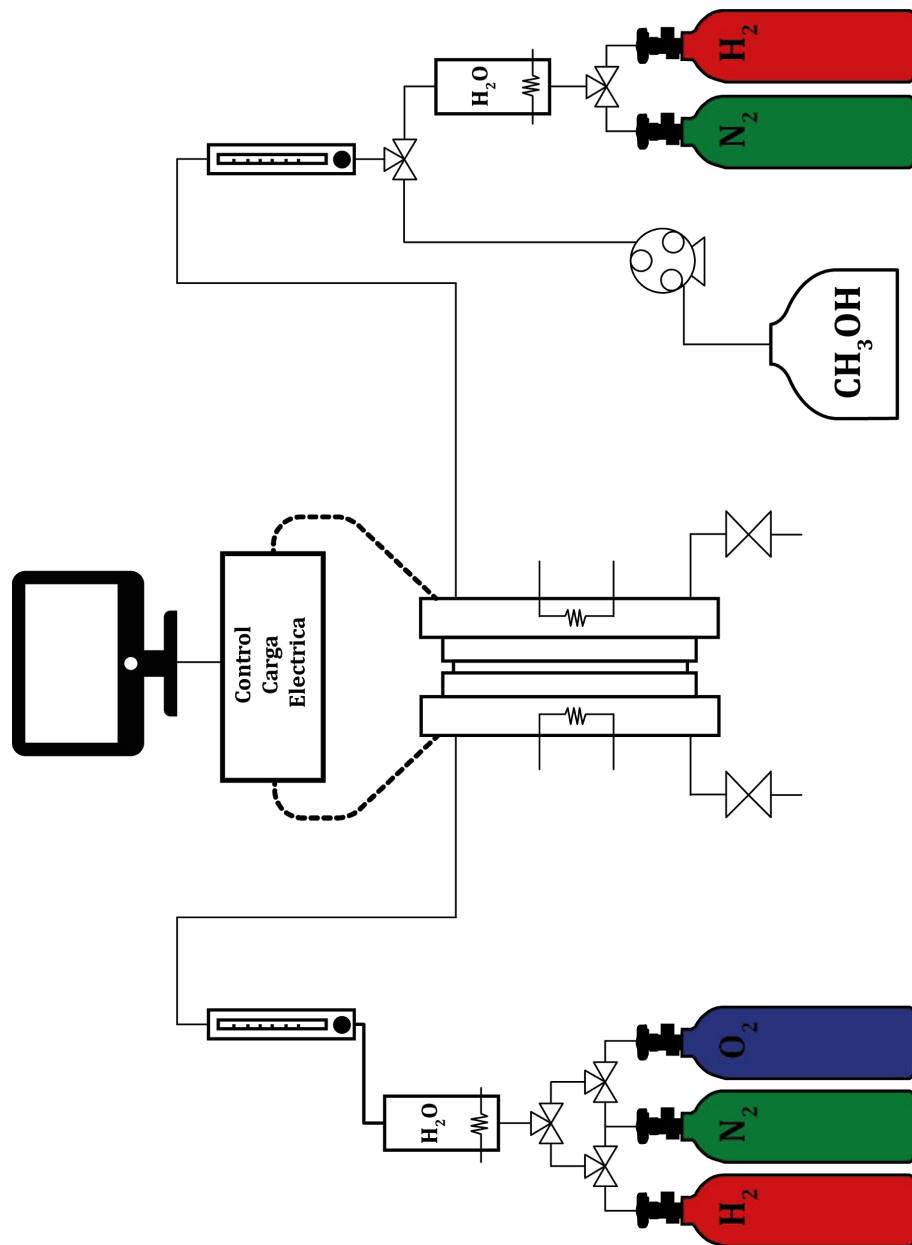


FIGURA 8.5: Esquema simplificado de la estación de testeo de DMFC.

concentración, velocidad de flujo, presión, humidificación, temperatura y demás a la cual ingresan los fluidos a la celda dependerá de la experiencia o prueba que se quiera realizar. Estas condiciones deben ser re-verificadas antes de comenzar la medición.

La celda puede ser calentada hasta la temperatura deseada mediante un sistema autónomo de calefacción eléctrica con resistencias tipo cartucho, que se insertan en unos orificios, para tal fin, en cada uno de los platos finales o por resistencias planas adheridas en la cara externa de cada uno de los platos finales. Adicionalmente, se coloca un sensor de temperatura en cada plato para poder controlar y mantener la temperatura al valor requerido por la experiencia.

Al finalizar las mediciones todo el sistema debe ser purgado con nitrógeno y agua destilada (en caso de ser necesario) y despresurizado para evitar accidentes y contaminación del sistema.

8.3.2. Condiciones de testeo

Las condiciones de operación afectan drásticamente la performance de la celda, por lo tanto, se deben tener en cuenta al momento de la evaluación del comportamiento de la celda, para que los resultados sean comparables.

Previo al testeo de la celda, ésta debe ser acondicionada (*start-up*) mediante un protocolo que será explicado en la Sección 8.5. Este procedimiento consiste en operar la celda por tiempos prolongados bajo diferentes condiciones con el fin de conseguir su óptimo funcionamiento y condiciones iniciales similares antes de comenzar con la evaluación propiamente dicha.

Es importante mantener constante la temperatura de la celda durante todo el proceso de evaluación. Esto se consigue midiendo y controlando la temperatura, tanto a la entrada de los reactivos, como en la celda. Un sistema de intercambio de calor autónomo controla y mantiene constante estas temperaturas, mediante el sensado y aumento de la temperatura por resistencias eléctricas o la disminución de ésta mediante la activación de *coolers*. El propio funcionamiento de la celda de combustible genera calor que contribuye al aumento de su temperatura. De no conseguir un buen control de temperatura, las fluctuaciones podrían generar evaluaciones erróneas y no

comparativas ya que la cinética de reacción es afectada por los cambios de temperatura, al igual que la humidificación de los gases, la hidratación de la membrana, la resistencia óhmica, entre otras.

Otro factor muy importante que afecta la performance de la celda es la presión de operación. La presión es directamente proporcional a la concentración de los fluidos compresibles y, por lo tanto, provoca cambios en los sobrepotenciales, particularmente, en el sobrepotencial de concentración. Es por ello que se debe controlar adecuadamente la presión para que se mantenga constante durante todo el testeo y que los sistemas de control actúen frente a ciertas perturbaciones para lograr que la presión se encuentre siempre al valor preestablecido. El sistema de testeo dispone de dispositivos que permiten cumplir con ese propósito, cada línea de gases cuenta con manómetros, reguladores de presión y reguladores de contra-presión.

La velocidad de flujo es otro parámetro que debe mantenerse invariable durante todo el experimento. Para ello se cuenta con caudalímetros¹ calibrados para cada fluido utilizado, además se realizan las correcciones necesarias siempre que se trabaje a temperaturas o concentraciones diferentes a los valores que se utilizaron para la calibración del dispositivo. Adicionalmente, en el caso del suministro de metanol al ánodo, la velocidad de flujo es modificada mediante la variación en las revoluciones por minuto a la cual gira el rotor de la bomba peristáltica. La performance de la celda suele aumentar al aumentar la velocidad de flujo, además un aumento en la velocidad de flujo suele mejorar la remoción de los productos de reacción.

La fuerza de ajuste con la cual se ensambla la celda de combustible también es un factor muy importante que afecta fuertemente la performance de la celda, como se ha explicado en la Sección 8.2.3. Un ajuste muy fuerte puede ocasionar una compresión excesiva del MEA provocando problemas de transporte de materia con la consecuente caída abrupta de la performance de la celda. En el caso contrario, un ajuste muy suave puede no ser suficiente para lograr un buen contacto y sellado entre los componentes provocando fugas de fluidos y mala conductividad eléctrica entre los

¹Suele utilizarse como sinónimos: medidores de caudal, medidores de flujo, flujómetros, rotámetros y flotámetro. En el caso de líquidos también se los llama hidrómetros. La denominación del dispositivo suele ser función del mecanismo de medición empleado. En este trabajo de investigación, el sistema utilizado, suele denominarse rotámetro o flotámetro ya que se trata de un cilindro transparente con una bola en su interior, al fluir gas por el interior del cilindro eleva la bola, a mayor caudal más se eleva. La gravedad empuja la bola hacia abajo, cuando esta fuerza se equilibra con la de flotación, la bola se estabiliza y se puede leer el caudal en una escala grabada en el cilindro.

elementos encargados de transportar los electrones desde el ánodo al cátodo. Cada celda de combustible posee un ajuste óptimo, que se logra mediante el uso de un torquímetro de precisión.

8.4. Técnicas electroquímicas

Las celdas de combustible son caracterizadas mediante técnicas electroquímicas para poder evaluar su desempeño. Las técnicas de caracterización más efectivas también indican las causas por las cuales una celda de combustible funciona bien o mal. Las mejores técnicas de caracterización discriminan entre las diversas fuentes de pérdida en de una celda de combustible: *crossover* de combustible, pérdidas por sobrepotenciales de activación, óhmicos y de concentración [58].

Normalmente, el rendimiento de un sistema de celdas de combustible no puede determinarse simplemente sumando el rendimiento de sus componentes individuales. Además de las pérdidas debidas a los componentes, las interfaces entre ellos suelen contribuir significativamente a las pérdidas de energía totales. Es por ello que las pruebas *in situ* evaluando directamente el sistema de celda de combustible con todos sus componentes es esencial para determinar su desempeño.

Las técnicas electroquímicas empleadas para evaluar las celdas de combustible son, en general, las mismas empleadas para evaluar algunos de sus componentes. Estas técnicas ya fueron explicadas en la Sección 4.6.

En las determinaciones electroquímicas las variables fundamentales son el voltaje, la corriente y el tiempo. De las tres variables se puede controlar o medir la corriente y el voltaje. Debido a que en la celda de combustible la corriente y el voltaje están íntimamente relacionados, no se puede modificar las dos variables al mismo tiempo. Si se controla el voltaje, entonces la electroquímica del sistema establecerá la corriente y viceversa. Debido a la dependencia entre la corriente y el voltaje, existen únicamente dos tipos de técnicas de caracterización electroquímica: técnicas potencioestáticas y técnicas galvanostáticas. Las primeras consisten en controlar el potencial de la celda y medir la respuesta en corriente, y las segundas en controlar la corriente y medir el voltaje resultante. Es importante destacar que a pesar del término “estático”, tanto las técnicas potencioestáticas como galvanostáticas pueden

llevarse a cabo, por ejemplo, en el primer caso, a potencial constante durante toda la experiencia, o el control del potencial puede ser dinámico en el tiempo. En este caso se suele denominar a estas técnicas potenciodinámicas y galvanodinámicas. Ambos tipos de técnicas, por control de potencial o de corriente, pueden ser aplicados al estudio de las celdas de combustible. Por ejemplo, las curvas de polarización se determinan generalmente, tanto por control de voltaje como de corriente, en estado estacionario. De hecho, en estado estacionario, no debería importar si se lleva a cabo potencioestática o galvanostáticamente, ya que debería obtenerse el mismo resultado [57].

8.5. Procedimiento de acondicionamiento o *Start-Up*

El acondicionamiento, arranque o *start-up* de la celda es un procedimiento que debe realizarse previo a su evaluación para poder obtener el mejor desempeño y conseguir resultados confiables y reproducibles. Este procedimiento sirve para activar los electrodos y humidificar la membrana, logrando de este modo que cada uno de los componentes del MEA alcancen su mejor estado.

8.5.1. *Crossover Test*

Inicialmente, luego de verificar el armado de la celda (ver Sección 8.2.2) e instalación en el banco de testeo (ver Sección 8.3.1), se debe verificar que el flujo de H_2 desde el ánodo al cátodo, debido al *crossover* de H_2 , sea mínimo. Para evaluar el *crossover* de H_2 , se alimenta el ánodo de la celda con H_2 humidificado y el cátodo con N_2 humidificado. Se mide el OCV durante al menos 10 min, cualquier pasaje de H_2 hacia el cátodo se oxidará en él, disminuyendo el OCV. Adicionalmente, para cuantificar el *crossover* de H_2 , se conecta el electrodo positivo (trabajo) y su correspondiente sensor en el colector de corriente catódico y el electrodo negativo, su sensor y el referencia en el colector anódico (ver Sección 8.3.1) y se realiza un barrido lineal de potencial desde 0 V a 1 V. Una corriente de *crossover* de 1 - 2 mA cm⁻² es aceptable.

A modo de ejemplo, en la Figura 8.6, se muestra la curva de corriente de *crossover* de H_2 , llevada a cabo durante la evaluación del MEA PtRu/Pt. Los LSV

para evaluar el pasaje de H_2 del ánodo al cátodo por *crossover* se llevaron a cabo a $0,02 \text{ V s}^{-1}$. Se verifica que, en toda la ventana de potencial barrido, la corriente en el cátodo sea $< 2 \text{ mA cm}^{-2}$. Estas pérdidas se consideran aceptables para llevar a cabo la posterior evaluación o utilización de la DMFC.

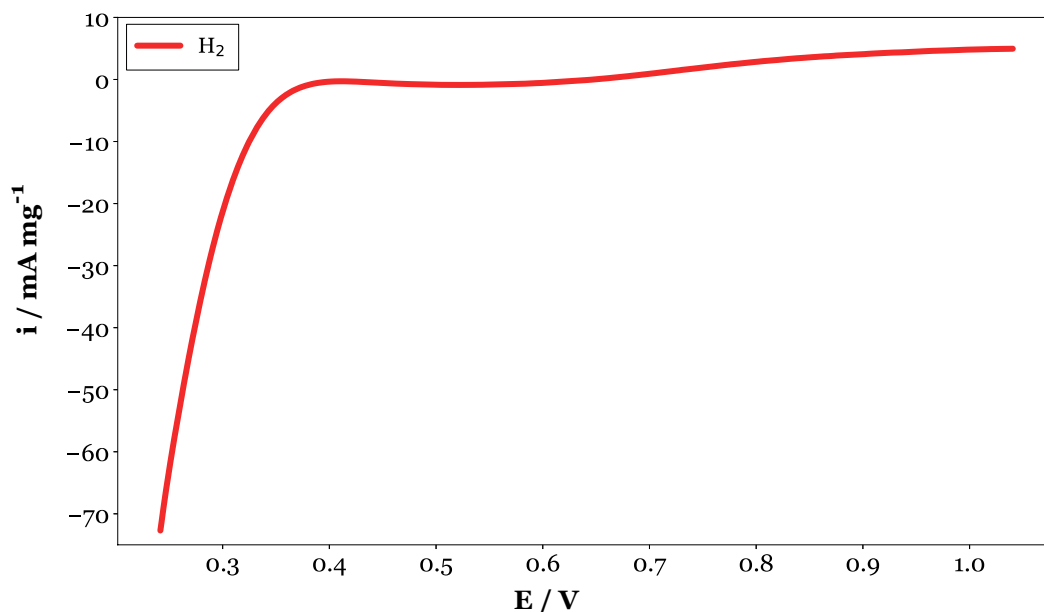


FIGURA 8.6: Corriente de *crossover* de H_2 . LSV correspondiente al cátodo de la DMFC para determinar la presencia de H_2 .

En la LSV se observa inicialmente el aumento de la corriente hasta llegar a corriente positiva correspondiente a la oxidación del H_2 que alcanzó el cátodo por *crossover*. La corriente sigue aumentando a medida que se aumenta el potencial. De no existir *crossover* o si éste es despreciable, como el de la Figura 8.6, la corriente no alcanza corrientes positivas o la corriente es muy pequeña y se mantiene estable en todo el rango de potencial.

Si la corriente supera los 2 mA cm^{-2} , se debe verificar el torque de ajuste de la celda. Si el *crossover* perdura, se debe desarmar la celda para verificar la alineación de los componentes, corroborar el estado de los *gaskets* y demás componentes que puedan estar provocando que la estanqueidad sea deficiente.

8.5.2. *Wet-up*

La primera etapa en el acondicionamiento o “arranque” (*start-up*) de la celda es hidratar la membrana hasta su máxima capacidad de absorción de agua. La celda se mantiene a 30 °C mientras es alimentada con los reactivos humidificados (los humidificadores se calientan a 60 °C). Luego de un mínimo de 2 h el humidificador de O₂ se ajusta a la misma temperatura de la celda y el de H₂ a 5 °C por encima de ésta.

Adicionalmente, se fija el potencial de la celda a 0,6 V y se mantiene durante 60 min para que la generación de H₂O, como producto de la reacción de reducción de oxígeno, sature la membrana.

8.5.3. *Break-in*

El proceso de *break-in* implementado es un procedimiento combinado de etapas de control de voltaje y control de corriente.

Este procedimiento consta de 4 ciclos, los primeros 3 ciclos son potencioestáticos y el último galvanostático. La etapa potencioestática consiste en aplicar un potencial de 0,7 V durante 20 min, seguida de otros 20 min a 0,5 V, y esta etapa se repite 3 veces. Finalmente, se realiza una etapa galvanostática durante 60 min, aplicando una corriente de 1,5 A.

8.6. Evaluación electroquímica

Los ensambles electrodo-membrana-electrodo (MEA) cuya preparación fue descrita en la Sección 7.4 con catalizadores comerciales (empleados como referencias) y con catalizadores anódicos (Sección 5.4) y catódicos (Sección 6.4) desarrollados en este trabajo de investigación fueron evaluados en un prototipo de celda de combustible de metanol directa.

Empleando el MEA PtRu/Pt usando catalizadores comerciales se describen las experiencias más relevantes que se llevaron a cabo en la evaluación de la celda de

combustible. Posteriormente, se presentan los resultados de las experiencias obtenidas con los MEAs que mostraron mejor desempeño.

Los electrodos que conforman el MEA (ánodo y cátodo) fueron evaluados inicialmente mediante voltamperometría cíclica en atmósfera inerte (N_2). Para caracterizar el cátodo de la celda, se ingresa N_2 de alta pureza en ese compartimento y se conecta a su colector de corriente el cable del electrodo de trabajo y su correspondiente sensor provenientes del Booster. En el ánodo se hace fluir H_2 de alta pureza y se conectan a su colector de corriente los cables correspondientes al contraelectrodo, su sensor y referencia. En este caso, el ánodo además de actuar como contra-electrodo, también hace las veces de electrodo de referencia. En la Figura 8.7 se presenta el voltamperograma correspondiente al cátodo del MEA PtRu/Pt realizado a $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ entre 0,0 y 1,2 V. La curva obtenida se ajusta muy bien al perfil correspondiente a un voltamperograma de Pt/C obtenido en una celda electroquímica convencional de tres electrodos (ver Sección 4.6.2).

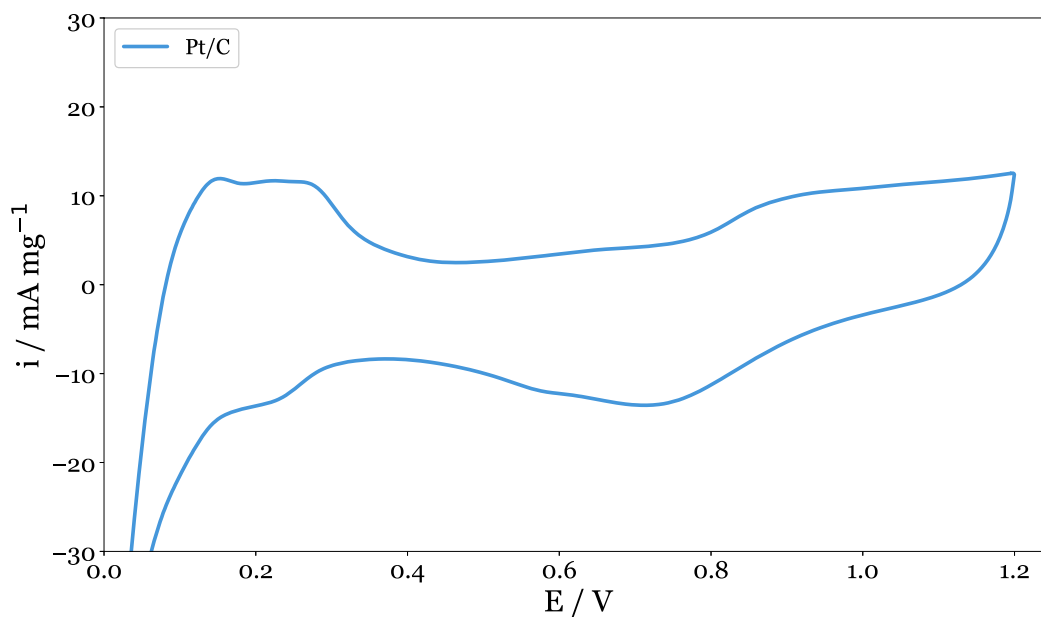


FIGURA 8.7: Voltamperograma cíclico del cátodo de la DMFC alimentado con N_2 .

El mismo procedimiento descrito en el párrafo anterior es llevado a cabo para la caracterización del ánodo de la celda de combustible. Para ello, se alimenta el ánodo con N_2 y el cátodo con H_2 conectando, en este caso, el electrodo de trabajo al ánodo y el contraelectrodo y referencia al cátodo. Se cicla el potencial bajo las mismas condiciones y se obtiene de este modo el voltamperograma del PtRu (ánodo)

(Figura 8.8). Como ya se ha descrito en la Sección 5.6, el perfil voltamperométrico del PtRu es menos definido que el de Pt y la zona de H_2 se encuentra solapada con la quimisorción de OH sobre la superficie del Ru.

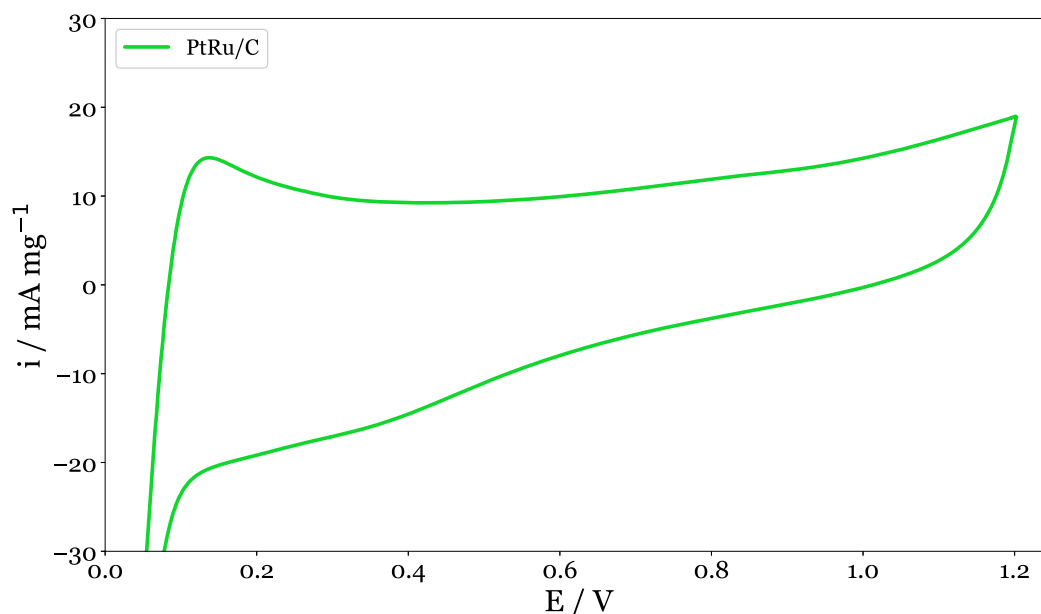


FIGURA 8.8: Voltamperograma cíclico del ánodo de la DMFC alimentado con N_2 .

Por voltamperometría cíclica se evaluó también la MOR en el ánodo de la celda de combustible. El cátodo se alimenta con H_2 para ser usado como contraelectrodo y electrodo de referencia. Con la asistencia de una bomba peristáltica, se alimenta el ánodo de la celda con una solución de metanol en agua. Se evaluó la MOR bajo concentraciones crecientes de metanol. Se realizaron experiencias a diferentes velocidades de barrido de potencial y ventanas de potencial.

En la Figura 8.9, se presentan los voltamperogramas de la MOR sobre el ánodo de la DMFC con soluciones de metanol de 0,5 M, 1,0 M y 2,0 M. La velocidad de barrido, en este caso es de $0,05 \text{ V s}^{-1}$ en una ventana de potencial de 0,0 a 1,2 V. Adicionalmente, se muestra la curva voltamperométrica del ánodo llevada a cabo en ausencia de metanol (curva gris).

Para la evaluación de los MEAs desarrolladas en el laboratorio se obtuvieron curvas de polarización bajo diferentes condiciones de operación. Previamente a cada experiencia se determina el potencial de circuito abierto (OCV) de la DMFC. En la Figura 8.10 se muestra la determinación del OCV. Se debe medir por al menos

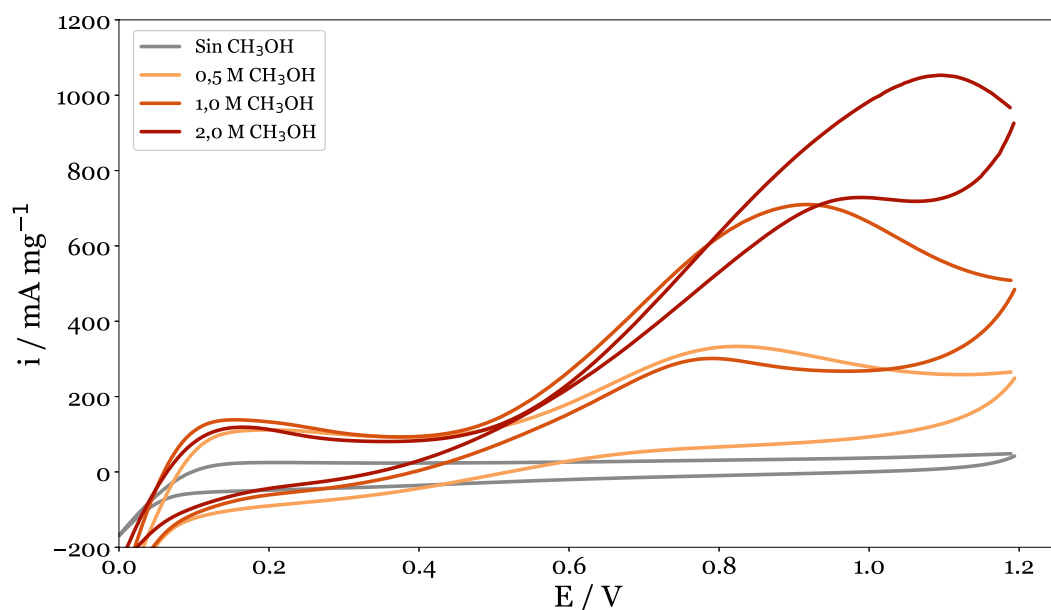


FIGURA 8.9: CV de la MOR sobre el ánodo de la DMFC alimentado con diferentes concentraciones de CH_3OH .

600 s para obtener un valor de OCV que se encuentre en estado estacionario. Como se observa en la figura, inicialmente el OCV de la celda se encuentra en un estado transitorio en el que su valor varía, hasta que luego de unos 150 s logra estabilizarse y se mantiene relativamente constante al alcanzar un pseudo estado estacionario.

Con el fin de evaluar la performance de los catalizadores y los MEAs desarrolladas se obtuvieron curvas de polarización bajo diversas condiciones de operación. En particular, se evaluó el desempeño de los ensambles a diferentes temperaturas de operación y concentraciones de metanol.

Previo a la realización de cada experiencia se debe asegurar que el OCV alcance un valor estable. Los valores de OCV en función de la temperatura y de la concentración se muestran en un gráfico de superficie 3D en la Figura 8.11. En general, el OCV aumenta al aumentar la temperatura y la concentración. Sin embargo, debido al *crossover* de metanol, el OCV disminuye cuando aumenta el *crossover* de metanol. El *crossover* de metanol aumenta al aumentar la temperatura y la concentración con que se alimenta el ánodo de la DMFC.

En el gráfico tridimensional se puede observar que, para una misma concentración, el OCV aumenta conforme lo hace la temperatura. Sin embargo, la proporción

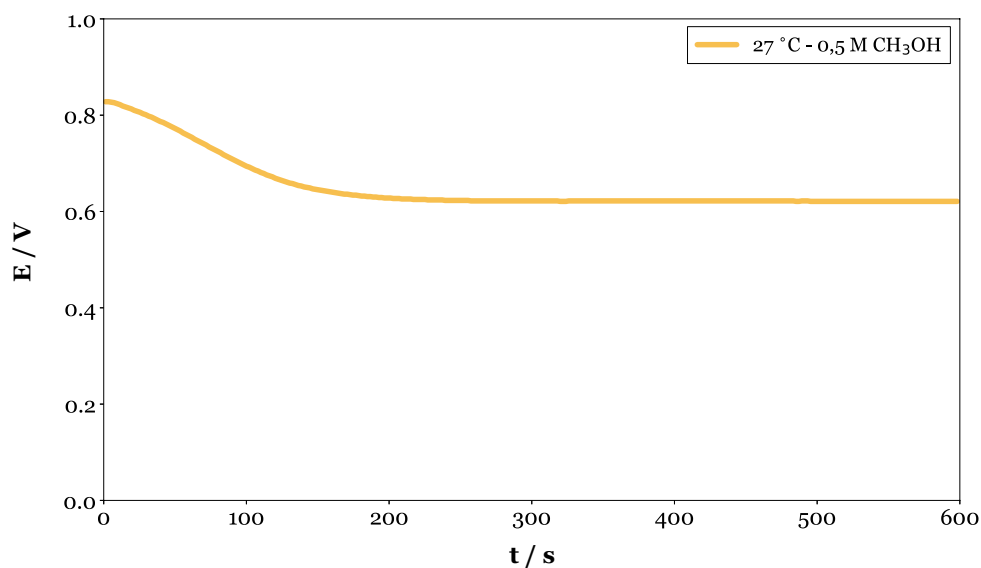


FIGURA 8.10: Determinación continua del OCV de la DMFC durante 600 s.

en la que aumenta el OCV con el aumento de temperatura es mas pronunciado para 0,5 M. Para el caso de solución 1,0 M de metanol, el OCV varia muy poco con el aumento de temperatura, mientras que con 2,0 M se aprecia un aumento de OCV con las temperaturas más altas (≥ 45 °C). Se puede concluir que, para un temperatura dada, el OCV, disminuye a medida que aumenta la concentración de metanol con la que se alimenta el ánodo. Esto se debe a que aumenta el *crossover* de metanol.

En general, el desempeño de la DMFC mejora con el aumento de la temperatura. En la Figura 8.12(a), se presentan las curvas de polarización para el MEA PtRu/Pt obtenidas a diferentes temperaturas de operación entre 25 °C y 65 °C. En este caso el ánodo se alimentó con una solución 0,5 M de metanol. En la Figura 8.12 también se muestran las curvas de potencia correspondiente a cada caso, junto a las curvas de polarización. Se observa un aumento gradual tanto de la corriente máxima como de la potencia máxima a medida que aumenta la temperatura.

Un aumento de la concentración de metanol, en principio, aumenta el desempeño de la DMFC. En la Figura 8.12(a), 8.12(b) y 8.12(c) se puede observar el comportamiento de la celda utilizando diferentes concentraciones de metanol, 0,5 M, 1,0 M y 2,0 M, respectivamente. Sin embargo, a concentraciones más altas de metanol, aumenta el *crossover* de metanol hacia el cátodo y los efectos negativos de este fenómeno degradan la performance de la celda.

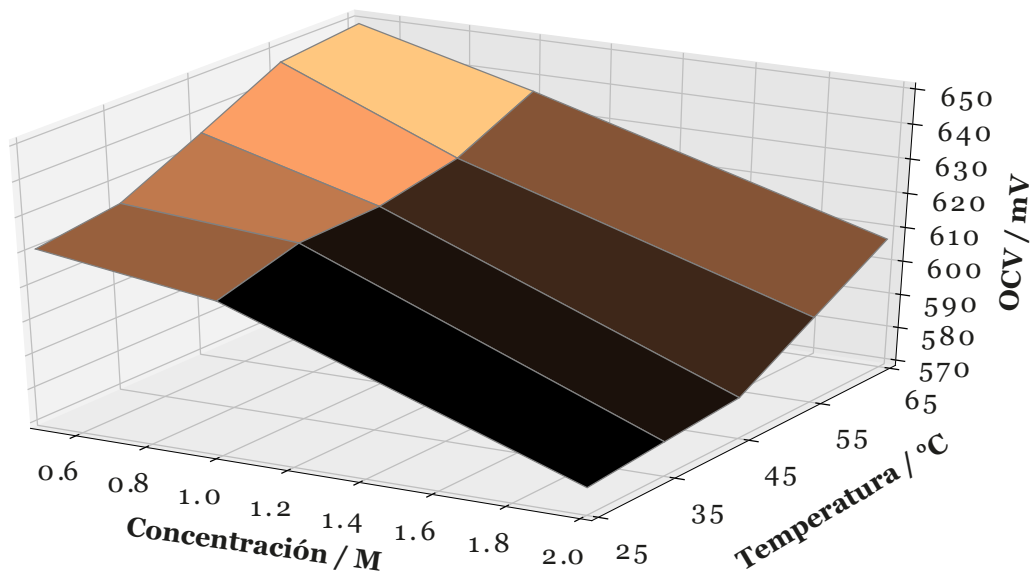


FIGURA 8.11: Gráfico 3D de los valores de OCV en función de la temperatura y la concentración de CH_3OH .

De la Figura 8.12 se puede deducir que la mejor concentración resultó ser la de 1,0 M a 65 ° C. Sin embargo, el cambio de la corriente y potencia máxima al cambiar la concentración y/o la temperatura varía en mayor o menor medida dependiendo de la condición específica de operación. Estos parámetros no aumentan siempre que aumenta la temperatura y la concentración. Para poder realizar un estudio más detallado y mejorar la comprensión de los efectos en los diferentes puntos de operación, se realizaron dos gráficos de superficie tridimensionales donde se observa el cambio de la corriente máxima (i_{max}), Figura 8.13, y de la potencia máxima (P_{max}), Figura 8.14, con la variación de la temperatura y de la concentración.

Se observa que para soluciones 0,5 M y 1,0 M de metanol, la performance de la celda aumenta a medida que aumenta la temperatura. Lo mismo ocurre a bajas temperaturas, \leq a 35 ° C, para cualquier concentración. Sin embargo, debido al aumento del *crossover*, la mejora en el desempeño al pasar de 0,5 M a 1,0 M es mucho más marcada que de 1,0 M a 2,0 M. A mayores temperaturas el efecto del *crossover* es aún más severo y la performance de la celda comienza a decrecer conforme aumenta la temperatura. Se puede apreciar incluso que para 2,0 M metanol, la i_{max} para 65 ° C es menor que para 55 ° C, contrariamente a la tendencia que debería seguir si no existiera el fenómeno de *crossover*.

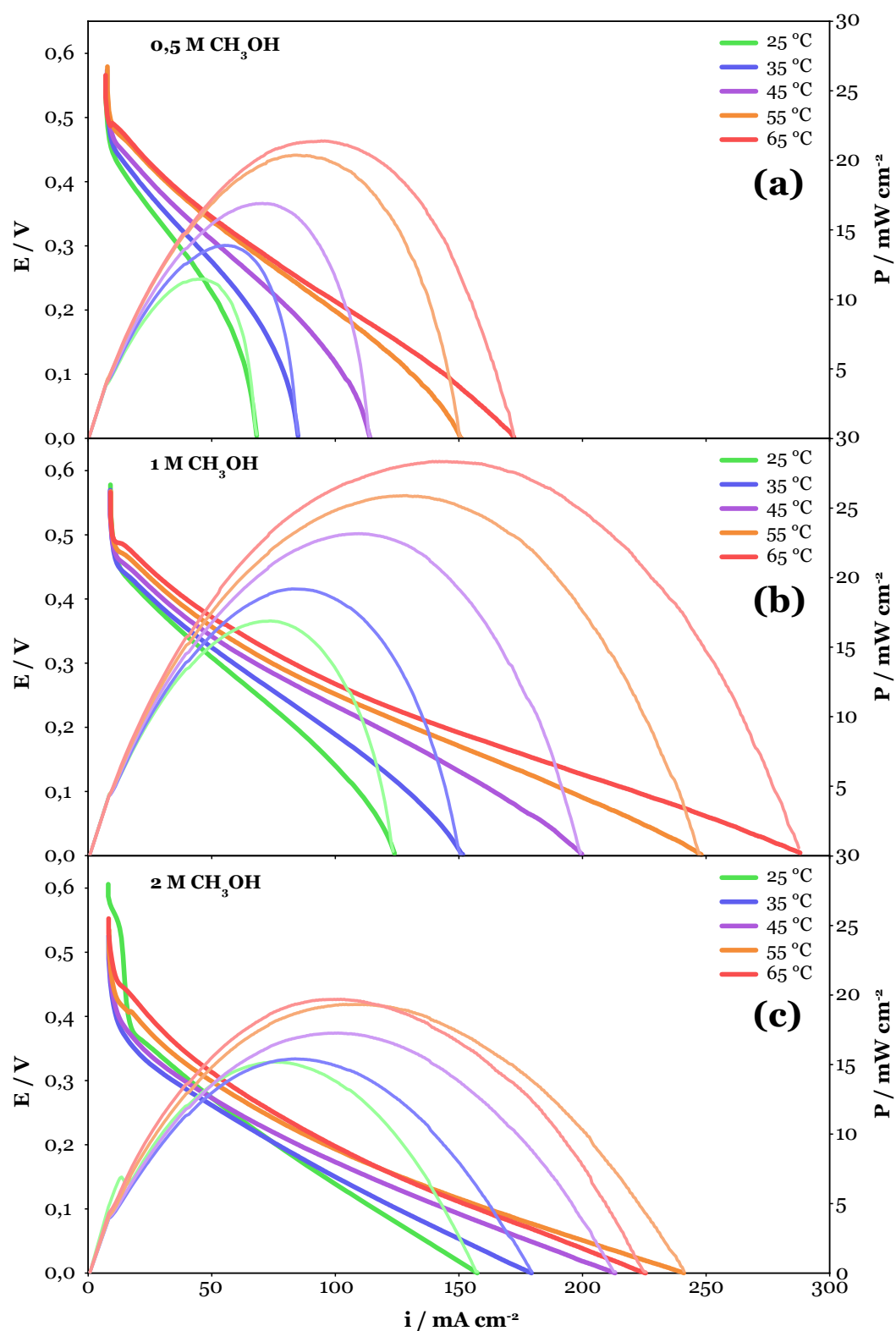


FIGURA 8.12: Curvas de polarización y de potencia variando la temperatura. Celda alimentada con una solución de CH_3OH (a) 0,5 M, (b) 1,0 M y (c) 2,0 M.

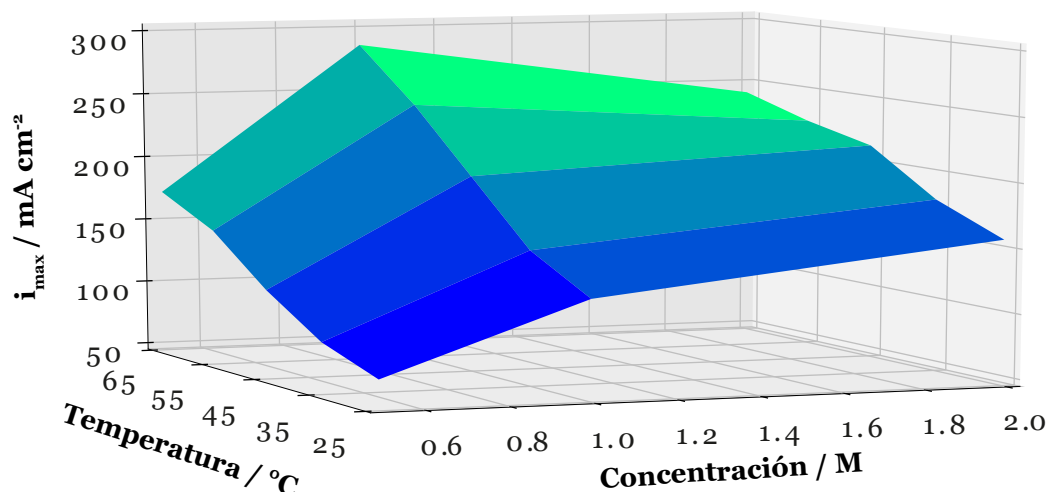


FIGURA 8.13: Gráfico 3D de los valores de i_{max} en función de la temperatura y la concentración de CH_3OH .

El efecto negativo del *crossover* de metanol y su aumento debido al aumento en la temperatura se ve reflejado en mayor medida en la potencia de pico. Así, por ejemplo, a 2,0 M de metanol, la variación de la P_{max} a medida que aumenta la temperatura es baja.

La disminución en la variación de la performance de la celda a medida que aumenta la concentración es debida a que existe mayor *crossover* al aumenta la concentración del metanol que alimenta el ánodo. En otras palabras, la proporción en que debería aumentar la performance de la celda con el aumento de la concentración de metanol no es tal debido a que el *crossover* aumenta conforme aumenta la concentración.

La corriente de *crossover* de metanol para diferentes concentraciones se grafica en la Figura 8.15. La experiencia se lleva a cabo empleando al cátodo como electrodo de trabajo, mientras se alimenta el ánodo con metanol. Se realiza un barrido lineal de potencial a $0,02 \text{ V s}^{-1}$ desde 0 V a 1 V. En la figura se superponen las LSV para las tres concentraciones de metanol con que se alimenta el ánodo de la DMFC. Se puede apreciar que la corriente aumenta directamente proporcional al aumento de la concentración de metanol. Un aumento en la corriente, para diferentes concentraciones de alimentación al ánodo, significa que mayor cantidad de metanol llega al cátodo y se oxida.

Como se observó, el *crossover* de metanol es muy significativo, incluso con el

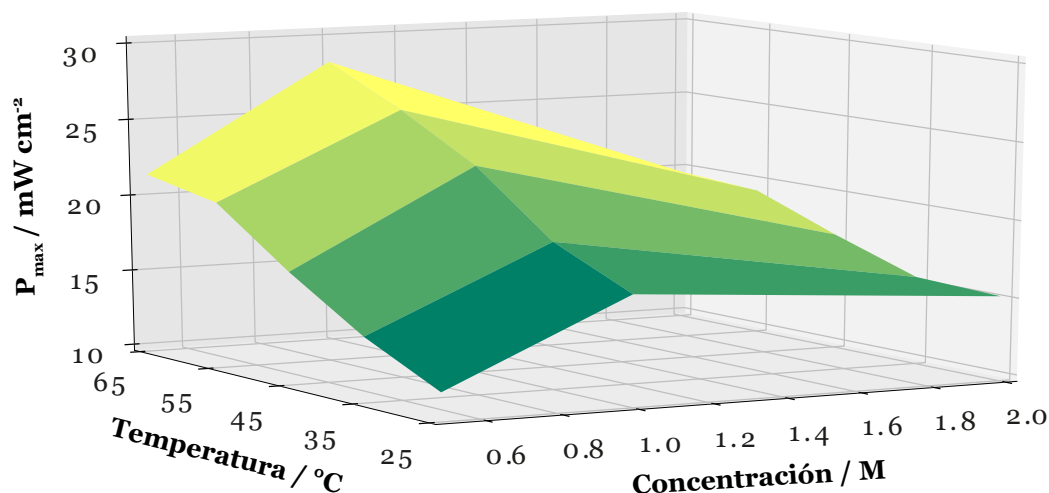


FIGURA 8.14: Gráfico 3D de los valores de P_{max} en función de la temperatura y la concentración de CH_3OH .

empleo de membrana de Nafion[®] 117 que es de mayor grosor que la Nafion[®] 115, que suele emplearse en las celdas PEM alimentadas con H_2 (Ver Sección 7.2.3). Si comparamos las curvas de corriente de *crossover* de H_2 , mostrada al principio de esta sección (Figura 8.6), y las de corriente de *crossover* de metanol (Figura 8.15) se puede inferir que el efecto negativo del metanol en el cátodo es mucho mayor al del H_2 . Esto se debe a que los gases poseen muy baja solubilidad en agua, contrariamente al metanol, y como el mecanismo de transporte de protones a través de las membranas perfluoradas requiere que ésta se encuentre hidratada (ver Sección 7.2.3), mayor será el flujo de metanol a través de ella.

En la Figura 8.16 se muestra, en el mismo gráfico y con la misma escala, las LSV de *crossover* de metanol y de H_2 . Se ve claramente el efecto relativo del *crossover* de los dos combustibles.

Es por ello que es necesaria la incorporación en el cátodo de la DMFC de un electrocatalizador tolerante a la presencia de metanol. Es por ello que, para disminuir la degradación en la performance de esta celda, se propuso en la Sección 6 la utilización de catalizadores trimetálicos que demostraron tener mayor resistencia a la presencia de metanol que los catalizadores comerciales. De los catalizadores catódicos evaluados, se muestran en esta sección el desempeño de PtCoRu/C Ar y PtFeRu/C Ar. Estos MEAs también fueron preparadas con membrana Nafion[®] 117 y el mismo ánodo de PtRu/C comercial, conformando los MEAs PtRu/PtCoRu y PtRu/PtFeRu.

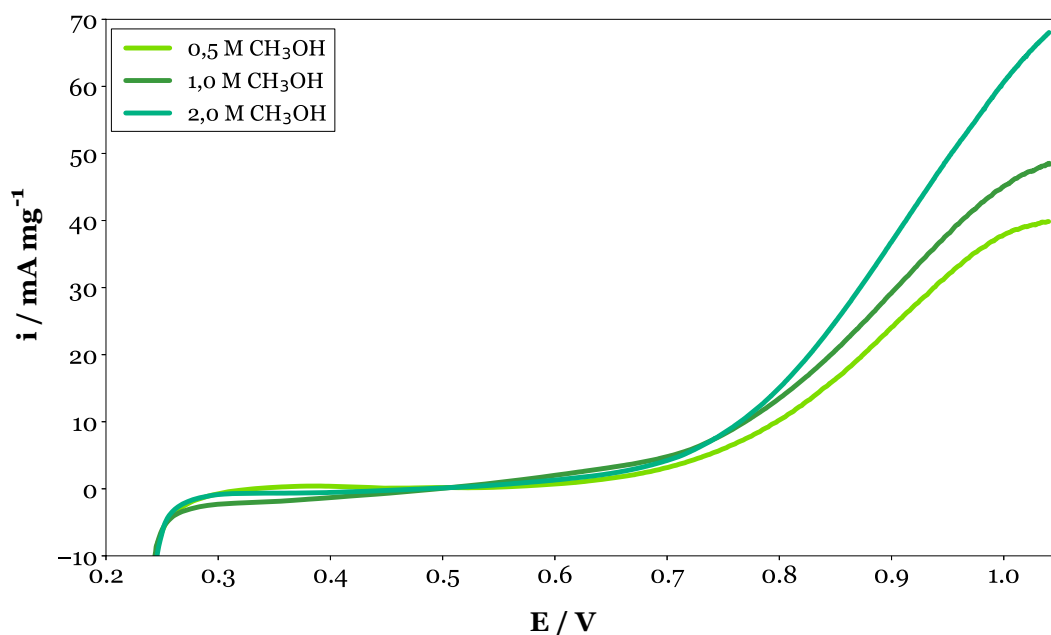


FIGURA 8.15: Corriente de *crossover* de metanol en función del potencial de barrido. LSV del cátodo de la DMFC alimentado con diferentes concentraciones de CH_3OH .

A modo de resumen en la Figura 8.17 se muestran en conjunto nueve gráficos comparativos de la performance de los MEAs conformados por los cátodos preparados en el laboratorio y comparados con Pt/C comercial. Se presentan en cada gráfico la curva de polarización y la curva de potencial a diferentes concentraciones de metanol a 65 °C.

En las Figuras 8.17(a), 8.17(b) y 8.17(c) se presentan las curvas del MEA PtRu/Pt a 65 °C para 0,5 M, 1,0 M y 2,0 M de metanol, respectivamente. Las mismas gráficas para PtRu/PtCoRu se muestran en las Figuras 8.17(d), 8.17(e) y 8.17(f), mientras que las Figuras 8.17(g), 8.17(h) y 8.17(i) corresponden al MEA PtRu/PtFeRu. Anteriormente se ha explicado el comportamiento que presenta el MEA PtRu/Pt para las tres concentraciones de metanol en el ánodo, siendo a 65 °C y 1,0 M de metanol la condición más favorable.

Para 0,5 M de metanol, los MEAs PtRu/PtCoRu y PtRu/PtFeRu presentan un desempeño muy superior al MEA desarrollado con materiales comerciales (Figuras 8.17 (a), 8.17(d) y 8.17(g), respectivamente). El MEA que contiene Fe en el cátodo presenta una pequeña mejora respecto del que contiene Co. Este resultado está en concordancia con los obtenidos en la Sección 6.6.

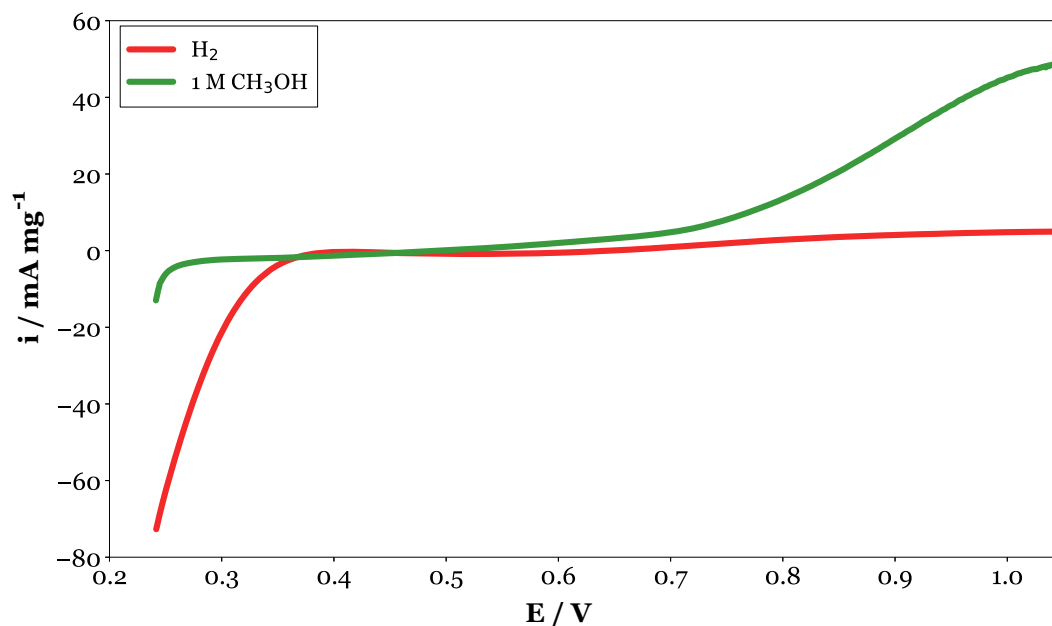


FIGURA 8.16: Comparación de la corriente de *crossover* de H₂ y de CH₃OH en función del potencial de barrido. LSV del cátodo de la DMFC alimentado con H₂ (curva roja) y con 1 M CH₃OH (curva verde).

Al analizar los resultados obtenidos cuando se alimenta el ánodo de la DMFC con una solución acuosa 1,0 M de metanol, se observa una sensible disminución de la performance de la celda que contiene PtFeRu en el cátodo respecto a la que se obtiene cuando se alimenta con 0,5 M de metanol. Sin embargo, la i_{\max} y P_{\max} obtenida a 1,0 M con este trimetálico en el cátodo es similar al obtenido con el comercial (Figuras 8.17(h) vs. 8.17(b)). Por otro lado, el MEA que contiene el material electrocatalítico PtCoRu/C Ar sintetizado en el laboratorio, evaluado a 1,0 M (Figura 8.17(e)), presenta una tolerancia al metanol sobresaliente. Este MEA, al cambiar de 0,5 M a 1,0 M de metanol, no sólo mantiene la potencia máxima alcanzada, sino que además logra una corriente límite superior.

Al alimentar la celda con la mayor concentración de metanol, esto es 2,0 M, tanto el MEA con cátodo de Pt como el de PtFeCo presentan una disminución de la performance, Figuras 8.17(c) y 8.17(i), respectivamente. Esta disminución es menos marcada en el caso del cátodo con catalizador trimetálico, donde prácticamente se mantuvo la corriente máxima respecto del caso con 1,0 M (Figuras 8.17(h) vs. 8.17(i)). En el caso de la celda que contiene el cátodo de PtCoRu, la performance con 2,0 M de metanol disminuyó menos del 25 % respecto de la misma celda alimentada con

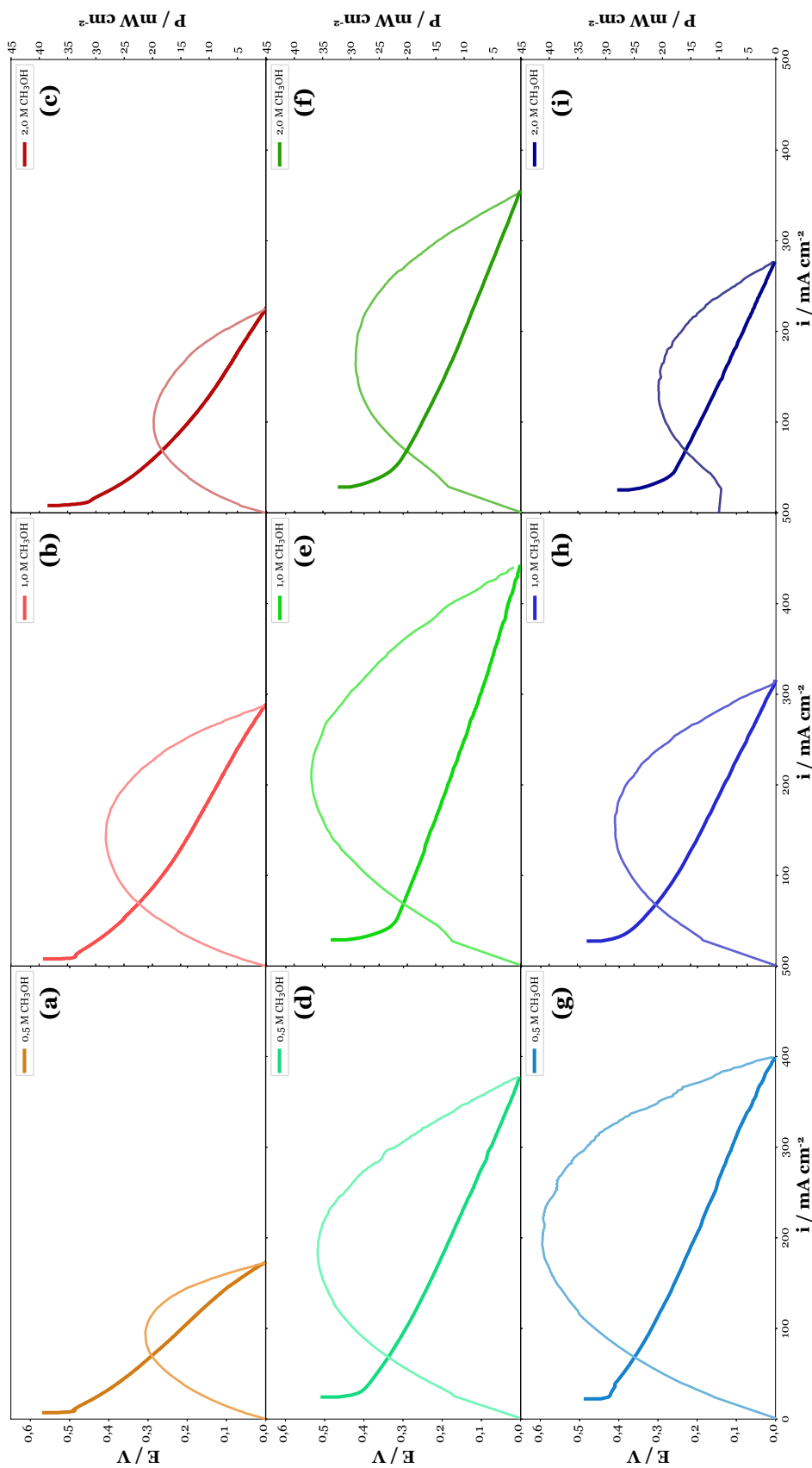


FIGURA 8.17: Comparación de las curvas de polarización y de potencia de MEAs bajo diferentes condiciones de operación. Se presentan las curvas realizadas a 65 °C alimentando el ánodo con metanol al 0,5 M, 1,0 M y 2,0 M para los MEAs PtRu/Pt (a, b y c), PtRu/PtCoRu (d, e y f) y PtRu/PtFeRu (g, h e i).

1,0 M (Figuras 8.17(f) vs. 8.17(e)). Cabe señalar que la performance de este MEA sigue siendo superior al del resto de los MEAs e incluso mayor que el preparado con los catalizadores comerciales en su mejor condición de operación (1,0 M y 65 °C).

Finalmente, se muestran los resultados más relevantes que presenta el MEA que contiene en ambos electrodos los materiales sintetizados en el laboratorio que lograron mejores prestaciones cuando fueron evaluados individualmente en una celda electroquímica convencional de tres electrodos. Este MEA contiene en el cátodo el catalizador trimetálico PtCoRu/C sintetizado por el método Ar. La capa catalítica del ánodo del MEA fue preparada con el catalizador PtCuRu. En la Figura 8.18(c) se muestran en forma conjunta las curvas de polarización y de potencia obtenidas con el MEA PtCuRu/PtCoRu con una alimentación de 1,0 M de metanol a diferentes temperaturas. Para facilitar la comparación y comprensión de los resultados obtenidos, estas curvas se presentan junto a las obtenidas con los MEAs PtRu/Pt y PtRu/PtCoRu, Figuras 8.18(a) y 8.18(b), respectivamente.

El MEA PtRu/PtCoRu sigue la misma tendencia que el MEA PtRu/Pt, esto es a medida que aumenta la temperatura de operación, la performance de la celda mejora (Figuras 8.18(a) y 8.18(b)).

La DMFC con el MEA, en el cual ambos electrodos fueron desarrollados en el laboratorio presenta un mejor desempeño que los anteriores, en todo el rango de operación de temperaturas y concentraciones de metanol. Para el caso de 1,0 M de metanol, tanto la potencia máxima como la corriente límite presentan mejoras significativas respecto a los MEAs anteriores, en todo el rango de temperatura. La i_{\max} para este MEA aumenta progresivamente conforme se aumenta la temperatura de operación. La P_{\max} sigue la misma tendencia, aunque parece alcanzar un límite en su potencia a los 55 °C, ya que la P_{\max} es muy similar a la obtenida a 65 °C.

Se ha podido verificar que, la incorporación de PtCoRu como material electrocatalítico en el cátodo de la DMFC ha logrado mejorar su performance debido a su marcada tolerancia al metanol, lográndose aún mejores prestaciones cuando además en el ánodo se emplea el electrocatalizador trimetálico de PtCuRu.

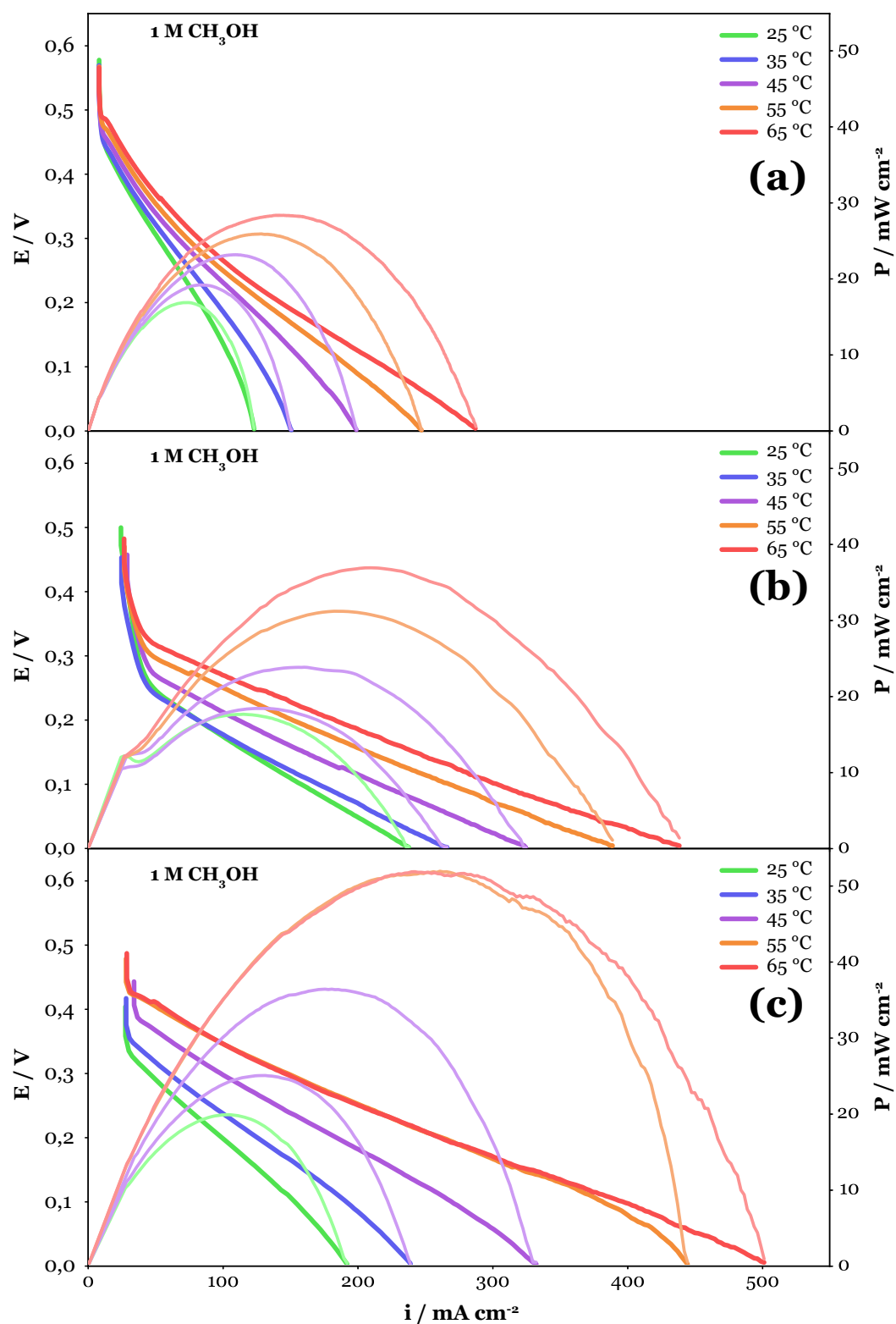


FIGURA 8.18: Comparación de las curvas de polarización y de potencia de varios MEAs a diferentes temperaturas y alimentados con una solución 1,0 M de CH_3OH . (a) PtRu/Pt, (b) PtRu/PtCoRu y (c) PtCuRu/PtCoRu.

Capítulo 9

CONCLUSIONES

La forma convencional de obtención de energía eléctrica es por medio del ciclo de vapor. Se quema un combustible para producir calor, el calor se utiliza para producir vapor, el vapor hace funcionar una turbina, y la potencia de la turbina es utilizada para impulsar un generador de electricidad. Por lo contrario, una celda de combustible permite evitar este proceso complejo e ineficiente, convirtiendo directamente la energía química del combustible en electricidad en una única etapa.

Las celdas de combustible son una alternativa promisorio como fuente de potencia. Son dispositivos electroquímicos de conversión de energía limpia, silenciosos, eficientes y con bajo mantenimiento. Las celdas de combustible y las baterías son dispositivos similares, en el sentido que ambos convierten la energía química directamente en electricidad. Sin embargo, la celda de combustible no necesita recargarse eléctricamente, pero las baterías recargables sí necesitan ser conectadas a la red eléctrica para regenerar su material activo. Mientras se proporcione combustible y oxígeno, la celda de combustible seguirá produciendo energía eléctrica sin interrupción.

En la actualidad, existe un gran interés en el desarrollo de las celdas de combustible de metanol directo (*DMFC*) para ser utilizadas como fuente de potencia en aplicaciones portátiles, transporte y estacionarias debido a que son livianas, de pequeño volumen y como el combustible es metanol, el cual es líquido, resulta, por lo tanto fácil de manipular, transportar y almacenar (a diferencia de las *PEMFC* donde el combustible es hidrógeno gaseoso). La *DMFC* consiste principalmente de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito polimérico sólido (membrana intercambiadora de protones *PEM*). El ánodo de la celda es alimentado con una solución acuosa de metanol que al ponerse en contacto con el material catalítico anódico

se oxida de forma espontánea, generando protones, electrones y dióxido de carbono. Los protones ingresan a la *PEM* y son transportados hacia el cátodo, mientras que los electrones lo hacen por medio de un circuito eléctrico externo. Por otro lado, el cátodo es alimentado con oxígeno, el cual al ponerse en contacto con el material catalítico catódico, los protones y los electrones, se reduce generando como producto de la reacción únicamente agua.

Existen aún ciertos inconvenientes en la *DMFC* que retardan la comercialización masiva de estas celdas; entre los principales se pueden mencionar el costo elevado de algunos de sus componentes (por ej. los electrodos), la baja vida útil de los catalizadores (durabilidad) y la degradación del desempeño debido al *crossover* de metanol. Este último fenómeno es debido a que parte del metanol que se encuentra en el ánodo atraviesa la membrana hasta alcanzar el cátodo, donde compite con el oxígeno por los sitios activos del catalizador catódico haciendo que el rendimiento de la celda caiga abruptamente.

En esta tesis se desarrollaron estrategias tendientes a resolver los inconvenientes de la *DMFC*, mencionados anteriormente. Para ello, se sintetizaron electrocatalizadores nanoestructurados de multicomponentes para reducir la cantidad de Pt (alto costo) necesario en los electrodos (optimizando la relación área/volumen), que presenten alta durabilidad y que aquellos que sean empleados como material catódico resulten selectivos al oxígeno y no se vean afectados negativamente por la presencia de metanol.

Se han desarrollado, por medio de diferentes métodos químicos de síntesis, una serie de electrocatalizadores en base platino soportados sobre negro de carbón de alta área superficial y con gran actividad electrocatalítica. Estos materiales fueron caracterizados tanto fisicoquímicamente como electroquímicamente. En el primer caso, se emplearon técnicas tales como *HRTEM*, *XPS*, *EDS*, entre otras. La evaluación del comportamiento electroquímico de los mismos se llevó a cabo en dos etapas; primero fueron estudiados en una celda electroquímica de tres electrodos por medio de *CV*, *LSV*, *CA*, etc. y en una segunda etapa, se prepararon ensambles de electrodo-membrana-electrodo (*MEA*) para ser evaluados directamente en un prototipo de celda de combustible de metanol directo.

Para el ánodo de la *DMFC* se sintetizaron catalizadores bi y trimetálicos

del tipo PtM/C y PtMRu/C (con $M = Cu$). Estos mismos catalizadores también fueron, posteriormente, sometidos a un proceso de *leaching* en una solución ácida para disminuir el contenido superficial de Cu y aumentar la superficie específica de los catalizadores. Estos materiales han presentado gran actividad electrocatalítica para la reacción de oxidación de metanol (*MOR*).

En cuanto a los catalizadores catódicos de una *DMFC* deben cumplir con la premisa de ser activos para la reacción de reducción de oxígeno (*ORR*). Pero debido a que las *DMFCs* aún presentan el inconveniente del *crossover* de metanol, o sea, la permeación de metanol del ánodo al cátodo a través del electrolito polimérico, el catalizador catódico debe ser además tolerante a la presencia de metanol. De lo contrario, la performance de la *DMFC* cae drásticamente. Para ello, se desarrollaron, por diferentes métodos de síntesis, materiales electrocatalíticos del tipo PtM/C ($M = Co, Fe$) y del tipo PtMN/C ($M=Co, Fe$ y $N= Ru$). Los catalizadores bimetalícos, dependiendo del método de síntesis, han presentado gran actividad para la *ORR* pero frente a la presencia de metanol no han demostrado ser altamente selectivos a la *ORR*. Sin embargo, los trimetalícos presentaron no solo muy buena actividad para la *ORR*, sino que además al estar en contacto con oxígeno y metanol estos mostraron una gran selectividad para la *ORR*. Esta estrategia podría permitir mitigar los efectos negativos del *crossover* de metanol en las *DMFC*.

Se debe remarcar que el *crossover* de metanol es uno de los inconvenientes más importantes que presentan las *DMFC* debido a que pequeñas cantidades de metanol presentes en el cátodo generan un potencial mixto que podría en pocos segundos degradar por completo el rendimiento de la *DMFC* y además el catalizador catódico podría envenenarse debido a productos intermedios de la oxidación parcial de metanol que queden adsorbidos sobre los sitios activos de forma irreversible. Por ello, la tolerancia al metanol de aquellos catalizadores debe perdurar en periodos largos de operación. Para verificar si los catalizadores para la *ORR* desarrollados en esta tesis mantenían inalterable su tolerancia al metanol en el tiempo, fueron sometidos a un test electroquímico de degradación acelerada (*AST*). Luego del *AST*, se evaluó nuevamente el comportamiento de estos catalizadores para la *ORR* y su tolerancia al metanol. Se encontró que los catalizadores trimetalícos mantienen su buen desempeño para la *ORR* y su resistencia al metanol, siendo aquellos sintetizados por el método Ar los que presentaron mejores performances.

Se desarrolló en el laboratorio un prototipo de *DMFC* para poder evaluar, directamente en celda de combustible, el desempeño de los materiales catalíticos sintetizados. Para ello, se diseñaron y prepararon una serie de *MEAs* con los materiales sintetizados tanto catódicos como anódicos. Se estudió la influencia de diferentes parámetros de operación de la celda (como concentración de metanol, temperatura, etc.) y se contrastaron, en todos los casos, con materiales catalíticos comerciales de alto desempeño. A partir de los resultados del comportamiento en celda de combustible (celda completa) de los materiales sintetizados, quedó demostrado la congruencia con los resultados obtenidos en los estudios llevados a cabo en la celda electroquímica convencional de tres electrodos (hemicelda). Se lograron mejores desempeños con los *MEAs* desarrollados con los materiales sintetizados en este trabajo de investigación, en comparación con los materiales catalíticos comerciales.

Apéndice A

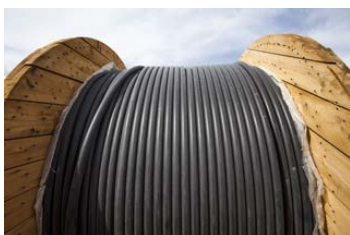
Hoja de especificación del Vulcan XR-72[®] (Cabot)

En este apéndice se adjunta la hoja de especificación del Vulcan XR-72[®]
(Cabot)



SPECIALTY CARBON BLACKS

VULCAN[®] XC72R Specialty Carbon Black



Product Highlights

VULCAN XC72R specialty carbon black is a fluffy form of Cabot's VULCAN XC72 conductive carbon black. Its unique properties allow end products to deliver functionality at relatively lower loading levels compared to Cabot's other carbon blacks in the XC family. VULCAN XC72R specialty carbon black has good chemical and physical cleanliness, good processability, as well as low sulfur content and ionic contamination.

Compared to other conductive grades of carbon black, VULCAN XC72R specialty carbon black is typically easier to disperse. In addition to conductivity, VULCAN XC72R specialty carbon black will also allow a high level of jetness in end products.

Key Applications

VULCAN XC72R specialty carbon black is suitable for use across a range of conductive applications:

- ◆ Power storage, including batteries and fuel cells
- ◆ Conductive paper
- ◆ Conductive liquid dispersions
- ◆ Catalyst support

Performance Features

VULCAN XC72R specialty carbon black has several important features:

- ◆ A full range of conductivity performance depending on loading (but typically at lower loadings than other XC carbon blacks or standard carbon blacks)
- ◆ Good dispersion characteristics to promote surface smoothness and preserve mechanical performance of polymer
- ◆ Low sulfur and grit levels
- ◆ Easier to disperse fluffy form

The dispersibility of VULCAN XC72R specialty carbon black will depend on the equipment used and the formulation.

A product with similar morphology, VULCAN XC72 specialty carbon black, is available in an easier to handle pelleted form.

VULCAN[®] XC72R Specialty Carbon Black

TYPICAL PROPERTIES

PROPERTY	TYPICAL VALUES	TEST METHOD
Iodine Number (mg/g)	253	ASTM D1510
OAN (cc/100g)	192	ASTM D2414
325 mesh residue (ppm)	<10	ASTM D1514
Tint (%)	87	ASTM D3265

The data in the table above are typical test values intended as guidance only; they are not product specifications. Product specifications are available upon request from your Cabot representative.

Product Form & Logistics

- ◆ Product Form: Powder
- ◆ Regional availability: Global
- ◆ Bag Packaging Options: 10 kg bags
- ◆ Bulk Packaging Options: Multiple

For information on product-specific storage conditions, please refer to the applicable Safety Data Sheet (SDS) available from your Cabot representative.



NORTH AMERICA
Cabot Corporation Business
and Technical Center
157 Concord Road
Billerica, MA 01821-7001
USA
TEL +1 800 462 2313
FAX +1 978 670 7035

SOUTH AMERICA
Cabot Latin American
Division
Rue do Paraíso, 148 -
5º andar
04103-000, São Paulo,
SP BRAZIL
TEL +55 11 2144 6400
FAX +55 11 3253 0051

EUROPE
SIA Cabot Latvia
101 Mukusalas Street
Riga, LV-1004,
LATVIA
TEL +371 6705 0984
TEL +371 6705 0900
FAX +371 6705 0985

MIDDLE EAST/AFRICA
Cabot Specialty Chemicals
Jebel Ali Free Zone
LOB 15, Office 424
Dubai
UNITED ARAB EMIRATES
TEL +971 4 8871 800
FAX +971 4 8871 801

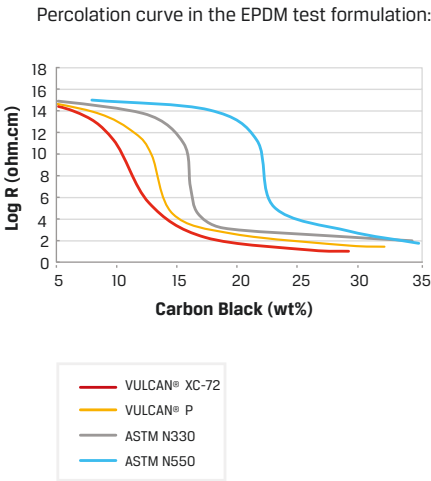
ASIA PACIFIC
Cabot China Ltd.
558 Shuangbai Road
Shanghai 201108,
CHINA
TEL +86 21 5175 8800
FAX +86 21 6434 5532

JAPAN
Cabot Specialty Chemicals, Inc.
Sumitomo Chiba-Daimon Bldg. 3F
2-5-5 Shiba Daimon,
Minato-ku, Tokyo 105-0012,
JAPAN
TEL +81 3 6820 0255
FAX +81 3 5425 4500

The data and conclusions contained herein are based on work believed to be reliable, however, Cabot cannot and does not guarantee that similar results and/or conclusions will be obtained by others. This information is provided as a convenience and for informational purposes only. No guarantee or warranty as to this information, or any product to which it relates, is given or implied. This information may contain inaccuracies, errors or omissions and CABOT DISCLAIMS ALL WARRANTIES EXPRESS OR IMPLIED, INCLUDING MERCHANTABILITY OR FITNESS FOR A PARTICULAR PURPOSE AS TO (i) SUCH INFORMATION, (ii) ANY PRODUCT OR (iii) INTELLECTUAL PROPERTY INFRINGEMENT. In no event is Cabot responsible for, and Cabot does not accept and hereby disclaims liability for, any damages whatsoever in connection with the use of or reliance on this information or any product to which it relates.

TECHNICAL DATA

Test Formulation: 100 phr EPDM, 75 phr Paraffinic Oil, 65 phr CaCO3 with sulfur cure vulcanization system			
	VULCAN® XC-72	VULCAN® P	ASTM N330
Loading (phr)	88	103	96
PROCESSING PROPERTIES			
Mooney Viscosity			
ML (1+4) at 100°C, (M.U.)	75	66	58
PHYSICAL PROPERTIES			
Hardness			
Shore A	66	67	65
Tensile Properties			
Tensile Strength, MPa	14.0	13.3	13.8
100% Modulus, MPa	3.1	2.8	2.9
200% Modulus, MPa	5.6	5.6	6.0
300% Modulus, MPa	7.7	8.3	9.0
Elongation at Break, %	517	510	436
Resilience			
Zwick Rebound, %	39	35	39



Specification
VULCAN® XC72R

Test Code	Units	Test Reference	Low	High
TINT	%	D-3265	83	91
2NO	g/Kg	D-1510	235	271
OAN	ml/100g	D-2414	182	202
MOISTURE	%	D 1509		3
RES-325	ppm	D-1514	-	10
ASH	%	D 1506	-	2

Apéndice B

Hoja de seguridad del Vulcan XR-72[®] (Cabot)

En este apéndice se adjunta la hoja de especificación del Vulcan XR-72[®]
(Cabot)

MATERIAL SAFETY DATA SHEET

Prepared in accordance with ISO 11014-1/ ANSI standard
Z400.1-2004

Revision Date: 04/December/2012

Product Code: VXC72

1. PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

Product Name: CARBON BLACK

Synonyms: Carbon Black, Furnace Black

REACH Registration Number: 01-2119384822-32

This SDS is valid for the following grades: Carbon Black grade series: BLACK PEARLS®, ELFTEX®, MOGUL®, MONARCH®, REGAL®, SPHERON®, STERLING®, VULCAN®, CSX™, CRX™, IRX™, UNITED®, MACHEM®, SHOBLACK®, DL. Oxidized grades include: BLACK PEARLS® / MOGUL® L, BLACK PEARLS® / MOGUL® E, MOGUL® H, REGAL® 400/400R. The foregoing are trademarks of the Cabot Corporation.
***Excludes: BLACK PEARLS® / MONARCH® 1000, 1300, 1400, 1500; BLACK PEARLS® 1300B1; Monarch® 4750; Black Pearls® 4350/4750; and all oil pellet grades.**

Use of the Substance/Preparation: Additive for plastic and rubber, Pigment, Chemical reagent, Batteries, Refractories, Various

Emergency Telephone Number: US: CHEMTREC 1-800-424-9300 or 1-703-527-3887
Canada: CANUTEC 1-613-996-6666
Cabot (UK): (+44) 1446.736999
Cabot: 03-3431-1721

2. HAZARDS IDENTIFICATION

Pictogram: Not applicable

Signal Word: Not applicable

Indication of danger: Not a hazardous substance or mixture according to the Globally Harmonized System (GHS)

EMERGENCY OVERVIEW - CAUTION: Black powder or pellets. Dust may be irritating to eyes and respiratory tract. Do not expose to temperatures above 300°C. Hazardous products of combustion can include carbon monoxide, carbon dioxide, oxides of sulfur, and organic products. Take precautionary measures against static discharges.

Principle Routes of Exposure: Inhalation, Eye contact, Skin contact

POTENTIAL HEALTH EFFECTS

Eye Contact: May cause mechanical irritation. Irritating, but will not permanently injure eye tissue. Low hazard for usual industrial or commercial handling.

Product Name: VULCAN[®] XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012

Page 2 of 13

Skin Contact:	May cause mechanical irritation, soiling, and skin drying. No cases of sensitization in humans have been reported.
Inhalation:	Dust may be irritating to respiratory tract. Provide appropriate exhaust ventilation at machinery and at places where dust can be generated. See also Section 8.
Ingestion:	Health injuries are not known or expected under normal use. Low hazard for usual industrial or commercial handling.
Carcinogenic Effects:	Substance listed by IARC (International Agency for Research on Cancer). See also Section 11.
Target Organ Effects:	Lungs, See Section 11
Medical Conditions Aggravated by Exposure:	Asthma, Respiratory disorder
Potential Environmental Effects:	No special environmental precautions required. Not soluble in water. See also Section 12.

3. COMPOSITION/INFORMATION ON INGREDIENTS

Chemical Name	CAS Number	EINECS/ELINCS Number	Weight %	EU Classification
Carbon Black	1333-86-4	215-609-9	>99	None

4. FIRST AID MEASURES

Skin Contact:	Wash thoroughly with soap and water. Seek medical attention if symptoms develop.
Eye Contact:	Flush eyes immediately with large amounts of water for 15 minutes. Seek medical attention if symptoms develop.
Inhalation:	If cough, shortness of breath or other breathing problems occur, move to fresh air. Seek medical attention if symptoms persist. If necessary, restore normal breathing through standard first aid measures.
Ingestion:	Do not induce vomiting. If conscious, give several glasses of water. Never give anything by mouth to an unconscious person.
Notes to Physician:	Treat symptomatically.

5. FIRE AND IGNITION INFORMATION

Flash Point:	Not determined
Explosion Limits in Air - Lower (g/m³):	50 g/m ³ (dust)
OSHA Flammability Classification:	Not applicable
Autoignition Temperature:	>140°C (transport)
Method:	IMDG-Code
Minimum Ignition Temperature:	> 500°C (BAM Furnace) VDI 2263 > 315°C (Godberg-Greenwald Furnace) VDI 2263
Dust Explosion Classification:	ST 1 (VDI 2263)
Minimum Ignition Energy:	> 10,000 mJ
Method:	VDI 2263

Product Name: VULCAN[®] XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012

Page 3 of 13

Maximum Absolute Explosion Pressure:	10 bar at an initial starting pressure of 1 bar. Higher starting initial pressures will yield higher explosion pressures.
Method:	VDI 2263
Ignition Energy:	> 1 kJ
Method:	VDI 2263
Burn Velocity:	> 45 seconds (not classifiable as "Highly Flammable", or "Easily Ignitable")
Maximum Rate of Pressure Rise:	30 - 400 bar/sec
Method:	VDI 2263 and ASTM E1226-88
Extinguishing Media:	Use foam, carbon dioxide (CO ₂), nitrogen (N ₂), dry chemical or water spray. A fog spray is recommended if water is used. DO NOT USE a solid water stream as it may scatter and spread fire.
Special Protective Equipment for Firefighters:	Wear suitable protective equipment. In the event of fire, wear self-contained breathing apparatus. Wet carbon black produces very slippery walking surfaces.
Specific Hazards:	It may not be obvious that carbon black is burning unless the material is stirred and sparks are apparent. Carbon black that has been on fire should be observed closely for at least 48 hours to ensure no smoldering material is present. Burning produces irritant fumes. The product is insoluble and floats on water. If possible, try to contain floating material. This material creates a fire hazard because it floats on water.
Hazardous Decomposition and/or Combustion Products:	Carbon monoxide, Carbon dioxide, Sulphur oxides, Organic products of combustion.
Risk of Dust Explosion:	Do not create a dust cloud by using a brush or compressed air.

6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

Personal Precautions:	CAUTION: Wet carbon black produces slippery walking surfaces. Avoid dust formation. Ensure adequate ventilation. Use personal protective equipment. See also Section 8.
Methods for Cleaning Up:	Clean up promptly by vacuum. Use of a vacuum with high efficiency particulate air (HEPA) filtration is recommended. Do not create a dust cloud by using a brush or compressed air. Pick up and transfer to properly labelled containers. See Section 13.
Environmental Precautions:	Do not allow material to contaminate ground water system. The product is insoluble and floats on water. If possible, try to contain floating material. Local authorities should be advised if significant spillages cannot be contained.

7. HANDLING AND STORAGE

Product Name: VULCAN® XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012

Page 4 of 13

7. HANDLING AND STORAGE

Handling: Avoid contact with skin and eyes. Do not breathe dust. Provide appropriate exhaust ventilation at machinery and at places where dust can be generated. Do not create a dust cloud by using a brush or compressed air. Fine dust is capable of penetrating electrical equipment and may cause electrical shorts. Take precautionary measures against static discharge. If hot work (welding, torch cutting, etc.) is required the immediate work area must be cleared of carbon black product and dust.

Storage: Keep in a dry, cool and well-ventilated place. Keep away from heat and sources of ignition. Do not store together with strong oxidizing agents. Do not store together with volatile chemicals as they may be adsorbed onto product. Keep in properly labeled containers.

Carbon black is not classifiable as a Division 4.2 self-heating substance under the UN test criteria. However, the UN criteria for determining if a substance is self-heating is volume dependent, i.e., the auto-ignition temperature decreases with increasing volume. This classification may not be appropriate for large volume storage containers.

8. EXPOSURE CONTROLS / PERSONAL PROTECTION

EXPOSURE LIMITS

The table below is a summary. Please see the specific legislation for complete information.

Carbon Black, CAS RN 1333-86-4: Argentina: 3.5 mg/m³, TWA
 Australia: 3.0 mg/m³, TWA inhalable
 Belgium: 3.6 mg/m³, TWA
 Brasil: 3.5 mg/m³, TWA
 Canada (Ontario): 3.0 mg/m³, TWA inhalable
 China: 4.0 mg/m³, TWA; 8.0 mg/m³, STEL
 Colombia: 3.0 mg/m³, TWA inhalable
 Czech Republic: 2.0 mg/m³, TWA
 Finland: 3.5 mg/m³, TWA; 7.0 mg/m³, STEL
 France - INRS: 3.5 mg/m³, TWA/VME inhalable
 Germany - TRGS 900: 3.0 mg/m³, TWA respirable; 10.0 mg/m³, TWA inhalable
 Germany - AGW: 1.5 mg/m³, TWA respirable; 4.0 mg/m³, TWA inhalable
 Hong Kong: 3.5 mg/m³, TWA
 Indonesia: 3.5 mg/m³, TWA/NABs
 Ireland: 3.5 mg/m³, TWA; 7.0 mg/m³, STEL
 Italy: 3.0 mg/m³, TWA inhalable
 Japan MHLW: 3.0 mg/m³
 Japan SOH: 4.0 mg/m³, TWA; 1.0 mg/m³, TWA respirable
 Korea: 3.5 mg/m³, TWA
 Malaysia: 3.5 mg/m³, TWA
 Netherlands - MAC: 3.5 mg/m³, TWA inhalable
 Norway: 3.5 mg/m³, TWA
 Spain: 3.5 mg/m³, TWA (VLA-ED)
 Sweden: 3.0 mg/m³, TWA
 United Kingdom - WEL: 3.5 mg/m³, TWA inhalable; 7.0 mg/m³, STEL inhalable
 US ACGIH - TLV: 3.0 mg/m³, TWA inhalable
 US OSHA - PEL: 3.5 mg/m³, TWA

Product Name: VULCAN® XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012

Page 5 of 13

NOTE:

- (1) Unless otherwise indicated as "respirable" or "inhalable", the exposure limit represents a "total" value. The inhalable exposure limit has been demonstrated to be more restrictive than the total exposure limit, by a factor of approximately 3.
- (2) In its facilities globally, Cabot Corporation manages to the US ACGIH TLV of 3.0 mg/m³ TWA inhalable.
- (3) As required under the EU Registration, Evaluation and Authorization of Chemicals (REACH) regulation, the Carbon Black REACH Consortium (of which Cabot Corporation is a member) developed a Derived No Effect Level (DNEL) for carbon black of 2 mg/m³ inhalable based on human health studies.

AGW: Arbeitsplatzgrenzwert

INRS: Institut National de Recherche et de Sécurité (National Institute of Research and Security)

MAC: Maximaal Aanvaarde Concentraties (Maximum allowed concentration)

MHLW: Ministry of Health, Labor and Welfare

NABS: Nilai Ambang Batas (threshold limit value)

OEL: Occupational Exposure Limit

PEL: Permissible Exposure Limit

SOH: Society of Occupational Health

STEL: Short Term Exposure Limit

TLV: Threshold Limit Value

TRGS: Technische Regeln für Gefahrstoffe (Technical Rule for Hazardous Materials)

TWA: Time Weighted Average

US ACGIH: United States American Conference of Governmental Industrial Hygienists

US OSHA: United States Occupational Safety and Health Administration

VME: Valeur Moyenne d'Exposition (Average Level of Exposure)

WEL: Workplace Exposure Limit

VLA-ED: Valor límite ambiental de exposición diaria (environmental value of daily exposure limit)

ENGINEERING CONTROLS

Ensure adequate ventilation to maintain exposures below occupational limits.
Provide appropriate exhaust ventilation at machinery and at places where dust can be generated.

PERSONAL PROTECTIVE EQUIPMENT

Respiratory Protection:

An approved air-purifying respirator (APR) for particulates may be permissible where airborne concentrations are expected to exceed occupational exposure limits. Protection provided by air-purifying respirators is limited. Use a positive-pressure, air supplied respirator if there is any potential for uncontrolled release, exposure levels are not known, or any circumstances where air-purifying respirators may not provide adequate protection. Use of respirators must include a complete respiratory protection program in accordance with national standards and current best practices.

The following agencies/organizations approve respirators and/or criteria for respirator programs:

US: NIOSH approval under 42 CFR 84 required.

OSHA (29 CFR 1910.134). ANSI Z88.2-1992 (Respiratory Protection).

EU: CR592 Guidelines for the Selection and Use of Respiratory Protection.

Germany: DIN/EN 143 Respiratory Protective Devices for Dusty Materials.

UK: BS 4275 Recommendations for the Selection, Use and Maintenance of Respiratory Protective Equipment. HSE Guidance Note HS (G)53 Respiratory Protective Equipment.

Hand Protection:

Wear protective gloves to prevent soiling of hands. Use protective barrier cream before handling the product. Wash hands and other exposed skin with mild soap and water.

Eye Protection:

Wear eye/face protection. Safety glasses with side-shields. Goggles.

Product Name: VULCAN[®] XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012

Page 6 of 13

Skin and Body Protection: Wear suitable protective clothing. Wash clothing daily. Work clothing should not be allowed out of the workplace.

Other: Handle in accordance with good industrial hygiene and safety practice. Emergency eyewash and safety shower should be located nearby.

9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

Appearance:	Black Powder or Pellets
Odor:	None
Odor Threshold:	Not applicable
pH:	4 - 11 [50 g/l water, 68°F (20°C)] (non-oxidized carbon black) 2 - 4 (oxidized carbon black)
Vapor Pressure:	Not applicable
Vapor Density:	Not applicable
Boiling Point/Range:	Not applicable
Melting Point/Range:	Not applicable
Water Solubility:	Insoluble
Density:	1.7 - 1.9 g/cm ³ @ 20°C
Bulk Density:	200-680 kg/m ³ (Pellets) 20-380 kg/m ³ (Fluffy)
% Volatile (by Weight):	< 2.5% (950°C) (non-oxidized carbon black) 2 - 8% (oxidized carbon black)
Evaporation Rate:	Not applicable
Viscosity:	Not applicable
Partition Coefficient (n-octanol/water):	Not determined
Flash Point:	Not determined
Explosion Limits in Air - Lower (g/m³):	50 g/m ³ (dust)
Flammability classification	Not applicable
Autoignition Temperature:	>140°C (transport)
Method:	IMDG-Code
Decomposition Temperature:	Not determined.
Oxidizing Properties:	Not applicable

10. STABILITY AND REACTIVITY

Stability: Stable.

Product Name: VULCAN® XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012

Page 7 of 13

Incompatible Materials:	Strong oxidizers such as chlorates, bromates, and nitrates.
Reactivity:	May react exothermically upon contact with strong oxidizers.
Hazardous Polymerization:	Hazardous polymerization does not occur.
Mechanical Sensitivity (shock):	Not sensitive to mechanical impact.
Conditions to Avoid:	Do not expose to temperatures above 300°C. Keep away from oxidizing agents in order to avoid exothermic reactions.
Hazardous Decomposition and/or Combustion Products:	Carbon monoxide, Carbon dioxide, Oxides of sulphur, Organic products of combustion.
Static Discharge Effects:	Take precautionary measures against static discharges. Avoid dust formation. All metal parts of the mixing and processing equipment must be earthed/grounded. Ensure all equipment is electrically earthed/grounded before beginning transfer operations.

11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

ACUTE TOXICITY

Oral LD50: LD50/oral/rat = > 8000 mg/kg.

Inhalation LC50: No data available.

Dermal LD50: No data available.

STOT - Single Exposure: None observed.

Eye Irritation: Rabbit. Draize score 10-17/110 @ 24 hr. Non-irritating.

Skin Irritation: Rabbit 0.6/8 Slight irritation @ 24 hr
Non-irritating @ 48 hr

SUBCHRONIC TOXICITY

Rat, inhalation, duration 90 days
NOAEL = 1.0 mg/m³
Target organ: lungs
Effect: inflammation, hyperplasia, fibrosis.

Rat / Mouse, inhalation, duration 2 years
Target organ: lungs;
Effect: inflammation, fibrosis, tumors

STOT - Repeated Exposure: These effects are the result of exposure under overload conditions, and the effect on rats is specific to species. The information discussed below under the item of "additional information relating to hazard to human" is also relevant to prove the non-classification of carbon black concerning "specific target organs systemic toxicity" (STOT, repeated exposure), Group 1 (lung)

CHRONIC TOXICITY

Product Name: VULCAN® XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012

Page 8 of 13

Rat, oral, duration: 2 years
Effect: no tumors

Mouse, oral, duration: 2 years
Effect: no tumors

Mouse, dermal, duration: 18 months
Effect: no skin tumors

Mouse/Hamster, inhalation, duration 12-24 months
Effect: no lung tumors

Rat, inhalation, duration: 2 years
Target organ: lungs
Effect: inflammation, fibrosis, tumors

Note: Tumors in the rat lung are related to the fine particle overload phenomenon rather than to a specific chemical effect of the dust particles in the lung. These effects in rats have been reported in studies on other inorganic insoluble particles and appear to be species specific. Tumors have not been observed in other species (i.e., mouse and hamster) for other insoluble particles under similar circumstances and study conditions.

Mutagenic Effects:

In Vitro

Carbon black is not suitable to be tested in bacterial (Ames test) and other in vitro systems because of its insolubility. When tested, however, results for carbon black showed no mutagenic effects. Organic solvent extracts of carbon black can, however, contain traces of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs). A study to examine the bioavailability of these PAHs showed that PAHs are very tightly bound to carbon black and not bioavailable. (6)

In Vivo

In an experimental investigation, mutational changes in the hprt gene were reported in alveolar epithelial cells in the rat following inhalation exposure to carbon black. This observation is believed to be rat specific and a consequence of "lung overload" which led to chronic inflammation and release of oxygen species. (see Chronic toxicity above). This is considered to be a secondary genotoxic effect and, thus, carbon black itself would not be considered to be mutagenic.

Reproductive Toxicity: Did not show effects in animal experiments.

Sensitization: Contains no known sensitizers.

Respiratory Sensitization: No data.

Synergistic Materials: None reasonably foreseeable.

Carcinogenic Effects: Carcinogenicity Assessment: Tumor development in rats caused by lung overload, no epidemiological evidence for lung tumors in humans

Carbon Black is listed by IARC (International Agency for Research on Cancer)
ACGIH listed carbon black as A3 "confirmed animal carcinogen with unknown relevance to humans"

Does not contain any substances listed by NTP (National Toxicology Program), OSHA (Occupational Safety and Health Administration), or EU (European Union)

Product Name: VULCAN[®] XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012

Page 9 of 13

Carbon Black IARC Statement: In 2006 IARC re-affirmed its 1995 classification of carbon black as, Group 2B (possibly carcinogenic to humans).

In 1995 International Agency for Research on Cancer (IARC) concluded, "There is inadequate evidence in humans for the carcinogenicity of carbon black." Based on rat inhalation studies, IARC concluded that there is "sufficient evidence in experimental animals for the carcinogenicity of carbon black", resulting in their classifying carbon black as "possibly carcinogenic to humans (Group 2B)".

The U.S. National Institute of Occupational Safety and Health (NIOSH) 1978 criteria document on carbon black recommends that only carbon blacks with polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) levels greater than 0.1% require the measurement of PAHs in air. As some PAHs are possible human carcinogens, NIOSH recommends an exposure limit of 0.1 mg/m³ for PAHs in air, measured as the cyclohexane-extractable fraction.

Epidemiology: Results of epidemiological studies of carbon black production workers suggest that cumulative exposure to carbon black may result in small decrements in lung function. A recent U.S. respiratory morbidity study suggested a 27 ml decline in FEV1 from a 1 mg/m³ (inhalable fraction) exposure over a 40-year period. An older European investigation suggested that exposure to 1 mg/m³ (inhalable fraction) of carbon black over a 40-year working lifetime would result in a 48 ml decline in FEV1. However, the estimates from both studies were only of borderline statistical significance. Normal age-related decline over a similar period of time would be approximately 1200 ml.

The relationship between other respiratory symptoms and exposure to carbon black is even less clear. In the U.S. study, 9% of the highest exposure group (in contrast to 5% of the unexposed group) reported symptoms consistent with chronic bronchitis. In the European study, methodological limitations in the administration of the questionnaire limit the conclusions that can be drawn about reported symptoms. This study, however, indicated a link between carbon black and small opacities on chest films, with negligible effects on lung function.

A study on carbon black production workers in the UK (Sorahan et al 2001) found an increased risk of lung cancer in two of the five plants studied; however, the increase was not related to the dose of carbon black. Thus, the authors did not consider the increased risk in lung cancer to be due to carbon black exposure. A German study of carbon black workers at one plant (Wellmann et al. 2006, Morfeld et al. 2006(a), Buechte et al. 2006, Morfeld et al. 2006(b)) found a similar increase in lung cancer risk but, like the 2001 UK study, found no association with carbon black exposure. In contrast, a large US study (Dell et al. 2006) of 18 plants showed a reduction in lung cancer risk in carbon black production workers. Based upon these studies, the February 2006 Working Group at IARC concluded that the human evidence for carcinogenicity was inadequate (Baan et al. 2006).

Since this IARC evaluation of carbon black, Sorahan and Harrington (2007) re-analyzed the UK study data using an alternative exposure hypothesis and found a positive association with carbon black exposure in two of the five plants. The same exposure hypothesis was applied by Morfeld and McCunney (2007) to the German cohort; in contrast, they found no association between carbon black exposure and lung cancer risk and, thus, no support for the alternative exposure hypothesis used by Sorahan and Harrington. Overall, as a result of these detailed investigations, no causative link between carbon black exposure and cancer risk in humans has been demonstrated. This view is consistent with the IARC evaluation in 2006.

Product Name: VULCAN® XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012 Page 10 of 13

Inhalation: Additional information relating to hazard to human:

The scientific discussion about the carcinogenic effect of inorganic low solubility particles (fine dusts) - such as carbon black - has not been concluded. In the view of many inhalation toxicologists tumour development resulted in experiments on rats through a type specific mechanism in overloading of the rat lung (overload phenomena).2)

Comparable findings have not yet occurred in the exposure of human beings. The IARC however, evaluated this rat study in the monograph 65 as being a sufficient indicator of the carcinogenic properties of carbon black in tests on animals. According to the IARC there are not sufficient indicators of the carcinogenic effect of carbon black on human beings. An overall evaluation of carbon black resulted from the IARC schematic evaluation as: "possibly carcinogenic for human beings" (Group 2B).

Applying the rules of the Globally Harmonized System of Classification and Labeling (GHS, e.g. UN "Purple Book", EU CLP Regulation) these results do not lead to classification of carbon black as a carcinogen. UN GHS says, that even if adverse effects are seen in animal studies or in-vitro tests, no classification is needed if the mechanism or mode of action is not relevant to humans.3) The European CLP Regulation also mentions, that no classification is indicated if the mechanism is not relevant to humans.4) Furthermore the CLP guidance on classification and labeling states, that "lung overload" in animals is listed under mechanisms not relevant to humans.5)

Aspiration Hazard: Not determined

12. ECOLOGICAL INFORMATION

Aquatic Toxicity: Fish (Brachydanio rerio): LC50 (96hr) > 1,000 mg/L. (Method: OECD 203).
Daphnia magna: EC50 (24hr) > 5,600 mg/L. (Method: OECD 202).
Algae (Scenedesmus subspicatus): EC50 (72hr) > 10,000 mg/L.
Algae (Scenedesmus subspicatus): NOEC >= 10,000 mg/L.
Activated sludge: EC0 (3hr) >= 800 mg/L. (Method: DEV L3 TTC test).

ENVIRONMENTAL FATE

Mobility: Not expected to migrate. Insoluble.

Bioaccumulation: Not expected due to physicochemical properties of the substance.

Persistence / Degradability: Not expected to degrade

Distribution to Environmental Compartments: Insoluble. Expected to remain on soil surface.

PBT and vPvB Assessment: This substance does not fulfill the criteria for PBT or vPvB

Other adverse effects: No other data are available

13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

Disclaimer: Disclaimer: Information in this section pertains to the product as shipped in its intended composition as described in Section 3 of this MSDS. Contamination or processing may change waste characteristics and requirements. Regulations may also apply to empty containers, liners or rinsate. State/provincial and local regulations may be different from federal regulations.

RCRA Classification (40 CFR 261): Not a hazardous waste.

Canadian Waste Classification: Canada: Not a hazardous waste under provincial regulations.

DISPOSAL CONSIDERATIONS

Product, as supplied, should be disposed of in accordance with the regulations issued by the appropriate federal, state and local authorities. Same consideration should be given to containers and packaging.

Product Name: VULCAN® XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012 Page 11 of 13

14. TRANSPORT INFORMATION

The following organizations do not classify carbon black as a "hazardous cargo" if it is "carbon, non-activated, mineral origin". Cabot carbon blacks meets this definition.

- Canadian Transport of Dangerous Goods Regulation
- European Transport of Dangerous Goods Regulation
- GGVS, GGVE, RID, ADR, IMDG Code, ICAO-TI
- United Nations (no UN number)
- US Department of Transportation

International Transportation Identification: "Carbon black, non-activated, mineral origin".
Not dangerous according to IMDG-Code.
Not dangerous according to ICAO-TI.

UN Number: None

UN Proper Shipping Name: Not classified

UN Shipping Class: Not classified

UN Packing Group: Not classified

US Rail Regulations: Not classified

Additional Information:

Seven (7) ASTM reference carbon blacks were tested according to the UN method, Self Heating Solids, and found to be "Not a self-heating substance of Division 4.2"; the same carbon blacks were tested according to the UN method, Readily Combustible Solids, and found to be "Not a readily combustible solid of Division 4.1"; under current UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods.

15. REGULATORY INFORMATION

Hazard Classification

United States - OSHA (29 CFR 1910.1200): Hazardous.

Mexico - NOM-018-STPS-2000: Refer to HMIS Rating in Section 16.

Canada - WHMIS Classification (CPR, SOR/88-66): Class D2A.

This product has been classified in accordance with the hazard criteria of the Controlled Products Regulations and the MSDS contains all the information required by the Controlled Products Regulations.

Chemical Name	WHMIS Ingredient Disclosure List:
Carbon Black	1%

International Inventories

All components of this product are listed on or exempt from the following inventories:

- YES - Australian Inventory of Chemical Substances (AICS)
- YES - Canadian Domestic Substances List (DSL)
- YES - Chinese Inventory
- YES - European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances (EINECS)
- YES - Japanese Existing and New Chemical Substances (ENCS)
- YES - Korean Existing Chemicals List (KECL)
- YES - New Zealand Hazardous Substances and New Organisms Act (HSNO)
- YES - Philippine Inventory of Chemicals and Chemical Substances (PICCS)
- YES - United States Toxic Substances Control Act (TSCA) Inventory

U.S. Federal Regulations

Product Name: VULCAN® XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012 Page 12 of 13

TSCA 12(b) Export Notification: This product does not contain any components that are subject to TSCA 12(b) Export Notification.

Clean Air Act Amendments of 1990 (CAA, Section 112, 40 CFR 82): This product does not contain any components listed as a Hazardous Air Pollutant, Flammable Substance, Toxic Substance, or Class 1 or 2 Ozone Depletor.

Clean Water Act (CWA, 40 CFR 116) Priority Pollutants: This product does not contain any listed Priority Pollutants.

Comprehensive Environmental Response, Compensation and Liability Act (CERCLA, 40 CFR 302): This product does not contain any listed Hazardous Substances.

Superfund Amendments and Reauthorization Act, Title III (SARA):

SARA Section 302 (40 CFR 355) Extremely Hazardous Substances: No components are listed as extremely hazardous substances under SARA Section 302.

SARA Sections 311/312 (40 CFR 370) Hazard Category: CHRONIC/DELAYED HEALTH HAZARD. Reporting may be required if the material is present at any one time in amounts equal to or greater than 10,000 pounds.

SARA Section 313 (40 CFR 372) Toxics Release Inventory: Under EPA's Toxics Release Inventory (TRI) program the reporting threshold for 21 Polycyclic Aromatic Compounds (PACs) has been lowered to 100 pounds/year manufactured, processed, or otherwise used. The 100 pounds/year applies to the cumulative total of 21 specific PACs. In addition, the TRI reporting threshold for Benzo [g,h,i] perylene is 10 pounds/year manufactured, processed, or otherwise used. Carbon black may contain certain PACs and/or Benzo [g,h,i] perylene. The user is advised to evaluate their own TRI reporting responsibilities

Food and Drug Administration (FDA):

Carbon black is permitted for indirect contact with food when used as a filler in rubber articles intended for repeated use under 21 CFR (Code of Federal Regulations) 177.2600.

LIMITATIONS:

- Total carbon black (channel process and furnace process) in the rubber may not exceed 50% by weight of the rubber products. Cabot carbon blacks are furnace process blacks.
- Furnace process black content may not exceed 10% by weight of rubber product intended for use in contact with milk or edible oils.

Cosmetic Use: Cabot Corporation does not support the use of this product in any cosmetic application

Pharmaceutical Information: Not permitted

U.S. State Regulations

California Proposition 65: This product contains a component(s) that is listed on California Proposition 65.

"carbon black (airborne, unbound particles of respirable size)" is a California Proposition 65 listed substance. Please note that all three listing qualifiers (airborne, unbound (not bound within a matrix), and respirable size (10 micrometers or less in diameter)) must be met for this substance to be considered a Proposition 65 substance. Please contact your sales representative for additional information.

Massachusetts Right-to-Know Substances List: This product contains a listed component(s).

Louisiana: Right-to-know legislation requires inventory reporting through Community Right-to-Know when the quantity of carbon black exceeds 500 pounds on any given day. Spills or releases beyond the site of the facility of greater than 5,000 pounds are required to be immediately reported to the state Emergency Response Commission via the Office of the State Police, Transportation and Environmental Safety Section, Hazardous Material Hotline, (504) 925-6596 (collect calls accepted 24 hours a day).

Product Name: VULCAN® XC72

Product Code: VXC72

Revision Date: 04/December/2012 Page 13 of 13

US Coalition of NorthEastern Governors (CONEG) Metals List: This product meets the CONEG Source Reduction Council limits for the sum of the levels of lead, cadmium, mercury and hexavalent chromium of less than 100 parts per million by weight.

16. OTHER INFORMATION

HMIS Rating

HMIS Index: * - chronic, 0 - minimal, 1 - slight, 2 - moderate, 3 - serious, 4 - severe

Health: *1

Flammability: 1

Physical Hazard: 0

Carbon Black Extracts:

Manufactured carbon blacks generally contain less than 0.1% of solvent extractable polycyclic aromatic hydrocarbons (PAH). Solvent extractable PAH content depends on numerous factors including, but not limited to, the manufacturing process, desired product specifications, and the analytical procedure used to measure and identify solvent extractable materials. Questions concerning PAH content of carbon black and analytical procedures should be addressed to your carbon black supplier.

General Information:

The carbon black industry continues to sponsor research designed to identify adverse health effects from long term exposure to carbon black. This MSDS will be updated as new safety and health information may become available.

Prepared by: Cabot Corporation - Safety, Health and Environmental Affairs
Revision Date: 04/December/2012
Previous Revision Date: 11/July/2011
Reason for Revision: Revision to Section(s) 1,2,10,15

Disclaimer:

The information set forth is based on information that Cabot Corporation believes to be accurate. No warranty, expressed or implied, is intended. The information is provided solely for your information and consideration and Cabot assumes no legal responsibility for use or reliance thereon. In the event of a discrepancy between the information on the non-English document and its English counterpart, the English version shall supersede.

Apéndice C

Información técnica Nafion®

En este apéndice se adjunta la información técnica del Nafion® de DuPont

Technical Information



Handling and Storage of Du Pont Nafion® Perfluorinated Membranes

Before You Start

Follow standard safety practices. Refer to the "NAFION® Safety and Handling in Use Bulletin" and the Material Safety Data Sheet. Chloralkali customers should refer to the "NAFION® User's Guide."

Handle membranes carefully! Any punctures, creases or scratches may lead to leaks. ALL surfaces in contact with membranes should be smooth and free of sharp projections, however small. This applies to the receiving, inspection, storage, pretreatment, cutting and mounting areas, as well as electrolyzer components.

Membranes will expand and contract based on moisture content. To eliminate wrinkling and subsequent operating problems, it is necessary to:

- Expand membranes BEFORE mounting, by pretreatment.
- Maintain 100% humidity in the cell once the membrane is mounted.

Storage and Handling

- When possible, store membranes in their original package, stacked horizontally. Otherwise, store flat, such as those used for shipment of larger pieces.
- Avoid exposure to high temperatures (in excess of 122°F) for extended periods.
- Before unpacking, allow membranes to reach room temperature at relative humidity above 50%.
- Unwrap membranes carefully. Use caution when removing packing tape from packing materials and membrane.
- Unwrap foam cushioning from both ends of the roll.
- Remove clear polyethylene overwrap that is taped to both ends of the cardboard core.

- Prior to use, membranes must not be scratched, punctured, torn, folded, crimped or creased.
- All surfaces in contact with membranes during handling, inspection, pretreatment or in service should be smooth and free of sharp projections, however small.

Identification

- Membranes sheets are identified by membrane type, ionic form (H^+ , Na^+), 10-digit manufacturing identification number, cathode side (CATH) where applicable, and machine direction (MD•). This identifying information is located on the glossy film side (cathode side) of the membrane.
- When membranes are trimmed before mounting, ensure proper mounting in the cell by marking the cathode side with permanent ink, using a soft-tipped felt pen.
- If the entire membrane sheet will not be used, be sure to transfer the identifying information to the remaining portion for future reference.

Cutting

- Membranes can be readily cut out size with a knife, razor or scissors.
- Cutting before pretreatment generally may be preferred because dry membranes are easier to handle than wet ones in the cutting operation.
- However, prior to cutting, membrane dimensions may change as a result of changes in relative humidity. Also, membranes will expand when exposed to pretreatment and electrolyte conditions. If consideration is not given to dimensional changes, holes for bolts or liquid ports may not be positioned properly.

Pretreatment

NOTE: If you have any concerns about pretreatment, before proceeding contact your DuPont technical representative.

- The membrane changes dimensions based on its moisture content. This is affected by changes in humidity, as well as other exposure to moisture. Consequently, it is necessary to perform a pretreatment procedure to ensure that the proper fit is attained in the electrolyzer.
- Chloralkali membranes sold in the sodium form must be expanded in alkaline water as specified in the "NAFION® User's Guide."
- Chloralkali membranes pre-expanded with diethylene glycol (PX or TX type) or 0.1% NaHCO₃ (WX type) require no pretreatment unless specified by the technology seller.
- For most other applications, membranes in the acid form (100, 300 and 400 series) should be expanded by soaking in very hot water for at least 30 minutes. Allow to cool while immersed in water and install wet.

- Handle wet, slipper membranes carefully to prevent damage.
- Avoid folding or wrinkling membranes during pretreatment.

Mounting in the Electrolyzer

- Mount membranes immediately after pretreatment to prevent drying. Keep the membrane wet during the mounting procedure by spraying with water as needed.
- For those membranes with a cathode side, be sure that the membrane surface marked "CATH" faces the cathode.
- Use care when gasketing and sealing electrolyzer components to avoid tearing membrane.
- Maintain 100% humidity in the electrolyzer after installation of the membrane to prevent excessive membrane shrinkage.
- Membranes pretreated with diethylene glycol (PX or TX type) must be rinsed prior to energizing the electrolyzer to prevent foaming.

The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as the basis of design. This information is based on technical data DuPont believes to be reliable. It is intended for use by persons having technical skill, at their own discretion and risk. This information is given with the understanding that those using it will satisfy themselves that their particular conditions of use present no health or safety hazards. Because conditions of product use are outside our control, DuPont makes no warranties, express or implied, and assumes no obligation or liability in connection with any use of this information or for results obtained with respect to these products. This information is provided gratis, and buyer assumes the sole responsibility for results obtained in reliance thereon. The disclosure of the information is not a license to operate under or a recommendation to infringe any patent of DuPont or others.

CAUTION: Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications, see "DuPont Medical Caution Statement", H-50102.

Apéndice D

Información del producto

Nafion®

En este apéndice se adjunta la información del producto de Nafion® de DuPont



Nafion™ N115, N117, N1110

Ion Exchange Materials

Extrusion Cast Membranes

Product Bulletin P-12

Product Information

Nafion™ perfluorosulfonic acid (PFSA) membranes are non-reinforced films based on chemically stabilized PFSA/polytetrafluoroethylene (PTFE) copolymer in the acid (H⁺) form. The physical properties remain the same for the chemically stabilized membranes, which exhibit substantially lower fluoride ion release compared to the non-stabilized polymer—a sign of improved chemical durability. Nafion™ PFSA membranes are widely used for proton exchange membrane (PEM) fuel cells and water electrolyzers. The membrane performs as a separator and solid electrolyte in a variety of electrochemical cells that require the membrane to selectively transport cations across the cell junction. The polymer is chemically resistant and durable.

Order and Packaging Information

Membrane dimensions are based on dry product conditioned at 23 °C (73°F) and 50% relative humidity (RH) before cutting. The membrane's water content will affect its dimensions, and the change may not be symmetrical in the length, width, and thickness directions. In addition, certain conditioning steps performed by the customer also may affect the dimensions. Customers may wish to review their membrane treatment steps and dimensional requirements with a Nafion™ technical representative before establishing membrane shipping dimensions.

Standard dry product dimensions for individual pieces include:

Width: 0.30 m (min.) to 1.22 m (max.)

Length: 0.30 m (min.) to 1.22 m (max.)

The membrane delivery package for cut pieces will depend on the size and quantity of the membrane order. Smaller sized membranes are shipped flat, while longer lengths of individual pieces are shipped on a roll. The membranes are protected with a polyethylene wrap and inner packaging, and then placed in shipping containers.

Standard dry product dimensions for roll goods include:

Width: 12-in (0.305-m) and 24-in (0.610-m) standard roll widths, and roll widths from 0.20-m (min.) up to 1.22-m (max.) on special order. Intermediate widths available in increments of 0.125-in

Length: 50-m standard roll length

There is a 100 m² minimum order requirement for non-standard roll widths and lengths. Membrane pieces or rolls can be cut to custom sizes, and special packaging provided at additional cost and/or delivery time. Please contact Nafion™ Customer Service for details.

Contact Us:

www.fuelcellstore.com
sales@fuelcellstore.com
 (979) 703-1925

Table 1. Properties of Nafion™ PFSA Membrane

Thickness and Basis Weight Properties ¹		
Membrane Type	Typical Thickness (μm)	Basis Weight (g/m ²)
Nafion™ N115	127	250
Nafion™ N117	183	360
Nafion™ N1110	254	500
Physical and Other Properties ²		
	Typical Value	Test Method
Physical Properties		
Tensile Modulus, MPa (kpsi)		
50% RH, 23 °C (73 °F)	249 (36)	ASTM D882
water soaked, 23 °C (73 °F)	114 (16)	ASTM D882
water soaked, 100 °C (212 °F)	64 (9.4)	ASTM D882
Tensile Strength, Max., MPa (kpsi)		
50% RH, 23 °C (73 °F)	43 (6.2) in MD, 32 (4.6) in TD	ASTM D882
water soaked, 23 °C (73 °F)	34 (4.9) in MD, 26 (3.8) in TD	ASTM D882
water soaked, 100 °C (212 °F)	25 (3.6) in MD, 24 (3.5) in TD	ASTM D882
Elongation at Break, %		
50% RH, 23 °C (73 °F)	225 in MD, 310 in TD	ASTM D882
water soaked, 23 °C (73 °F)	200 in MD, 275 in TD	ASTM D882
water soaked, 100 °C (212 °F)	180 in MD, 240 in TD	ASTM D882
Tear Resistance—Initial, g/mm		
50% RH, 23 °C (73 °F)	6000 in MD, TD	ASTM D1004
water soaked, 23 °C (73 °F)	3500 in MD, TD	ASTM D1004
water soaked, 100 °C (212 °F)	3000 in MD, TD	ASTM D1004
Tear Resistance ³ —Propagating, g/mm		
50% RH, 23 °C (73 °F)	>100 in MD, >150 in TD	ASTM D1922
water soaked, 23 °C (73 °F)	92 in MD, 104 in TD	ASTM D1922
water soaked, 100 °C (212 °F)	74 in MD, 85 in TD	ASTM D1922
Specific Gravity	1.98	—
Other Properties		
Conductivity, S/cm	0.10 min.	See footnote ⁴
Available Acid Capacity, meq/g	0.90 min.	See footnote ⁵
Total Acid Capacity, meq/g	0.95–1.01	See footnote ⁵
Hydrolytic Properties ²		
Water Content, % water ⁶	5	ASTM D570
Water Uptake, % water ⁷	38	ASTM D570
Thickness Change, % increase		
from 50% RH, 23 °C (73 °F) to water soaked, 23 °C (73 °F)	10	ASTM D756
from 50% RH, 23 °C (73 °F) to water soaked, 100 °C (212 °F)	14	ASTM D756
Linear Expansion, % increase ⁸		
from 50% RH, 23 °C (73 °F) to water soaked, 23 °C (73 °F)	10	ASTM D756
from 50% RH, 23 °C (73 °F) to water soaked, 100 °C (212 °F)	15	ASTM D756

¹Measurements taken with membrane conditioned to 23 °C (73 °F), 50% RH.

²Physical properties measured for Nafion™ N115. Where specified, MD—machine direction, TD—transverse direction. Conditioning state of membrane given. Measurements taken at 23 °C (73 °F), 50% RH.

³Tear resistance (g/mm) of dry membrane increases with thickness. Values given measured using 50 μm membrane.

⁴Conductivity measurement as described by Zawodzinski, et al., J. Phys. Chem., 95 (15), 6040 (1991). Membrane conditioned in 100 °C (212 °F) water for 1 hr. Measurement cell submerged in 25 °C (77 °F) DI water during experiment. Membrane impedance (real) taken at zero imaginary impedance.

⁵A base titration procedure measures the equivalents of sulfonic acid in the polymer and uses the measurement to calculate the acid capacity or equivalent weight of the membrane.

⁶Water content of membrane conditioned to 23 °C (73 °F), 50% relative humidity (RH), compared to dry weight basis.

⁷Water uptake from dry membrane to water soaked at 100 °C (212 °F) for 1 hr (dry weight basis).

⁸Typical MD and TD values. MD expansion is slightly less than TD.

Recommended Roll Storage Conditions

Unopened roll packages of Nafion™ PFSA membrane should be stored in the original shipping box, out of direct sunlight, and in a climate-controlled environment maintained at 10–30 °C (50–86 °F) and 30–70% relative humidity. Before opening the package, pre-condition the membrane roll to the processing area temperature for 24 hr.

Once opened and exposed to the environment, the membrane will equilibrate to the ambient relative humidity and change in dimensions accordingly. Membrane order dimensions are specified and measured at 23 °C (73 °F) and 50% relative humidity.

Handling Practices

Ventilation should be provided for safe handling and processing of Nafion™ PFSA membrane. The amount of local exhaust necessary for processing Nafion™ PFSA membrane at elevated temperatures will depend on the combined factors of membrane quantity, temperature, and exposure time.

Scrap Disposal

Preferred disposal options are (1) recycling and (2) landfill. Incinerate only if incinerator is capable of scrubbing out hydrogen fluoride and other acidic combustion products. Treatment, storage, transportation, and disposal must be in accordance with applicable federal, state/provincial, and local regulations.

Safe Handling and Use of Nafion™ PFSA Membranes

The following information should be reviewed before handling and processing Nafion™ PFSA membranes:

- Material Safety Data Sheet for Nafion™ PFSA membranes N115, N117, and N1110
- Nafion™ “Safety in Handling and Use” technical bulletin, T-01
- “Guide to Safe Handling of Fluoropolymer Resins”, Fourth Edition, November 2005, Published by the Fluoropolymers Division of the Society of the Plastics Industry, Inc.

The data listed here fall within the normal range of product properties, but they should not be used to establish specification limits nor used alone as the basis of design. This information is based on technical data that Chemours believes to be reliable. It is intended for use by persons having technical skill and at their own discretion and risk. This information is given with the understanding that those using it will satisfy themselves that their particular conditions of use present no health or safety hazards. Because conditions of product use are outside our control, Chemours makes no warranties, express or implied, and assumes no obligation or liability in connection with any use of this information or for results obtained in reliance thereon. The disclosure of the information is not a license to operate under or a recommendation to infringe any patent of Chemours or others.

Medical Statement: Please contact your Chemours representative to discuss limitations regarding medical applications.

Apéndice E

Propiedades del *Kapton*®

Se presenta la hoja de especificación de la lamina de *Kapton*® de Dupont.

GENERAL SPECIFICATIONS



DUPONT™ KAPTON®

POLYIMIDE FILM

INTRODUCTION

DuPont manufactures and sells a variety of high-quality polyimide film products in conformance with ISO 9002 certification.

These specifications describe the values and tolerances for DuPont™ Kapton® film polyimide properties. Where necessary for thorough understanding, test methods and procedures have been included.

Any aspects of the specifications that require further interpretation or clarification should be discussed with your DuPont™ Kapton® representative.

TYPES OF KAPTON® POLYIMIDE FILM

DuPont makes several types of Kapton® polyimide film. Types HN, FN, and HPP-ST are used most commonly.

In addition to these three types of Kapton®, films are available with the following attributes:

- antistat
- thermally conductive
- polyimides for fine line circuitry
- cryogenic insulation
- corona resistant
- pigmented for color
- conformable
- other films tailored to meet customers' needs

Data for these films are covered in separate product bulletins, which can be obtained from your DuPont™ Kapton® representative.

DuPont™ Kapton® HN polyimide film

Kapton® HN polyimide film is a tough, aromatic polyimide film, exhibiting an excellent balance of physical, chemical, and electrical properties over a wide temperature range, particularly at unusually high temperatures. Kapton® HN is available in the following gauges: 30 (7.5 µm), 50 (12.7 µm), 100 (25.4 µm), 200 (50.8 µm), 300 (76.2 µm), and 500 (127 µm). Other gauges, may become available by special request.

DuPont™ Kapton® FN polyimide film

Kapton® FN polyimide film is a heat sealable grade that retains the unique balance of properties of Kapton® HN over a wide temperature range. This is achieved by combining Kapton® HN with FEP fluorocarbon resin in a composite structure.

Table 1 lists the common types of FN film available. Other combinations are available. Consult your DuPont™ Kapton® representative for further information.

Table 1 – DuPont™ Kapton® FN polyimide film Types

Designation	Construction, mil (µm)		
	FEP	HN	FEP
120FN616	0.10 (2.5)	1.00 (25.4)	0.10 (2.5)
150FN019	1.00 (25.4)	0.50 (12.7)	
200FN919	0.50 (12.7)	1.00 (25.4)	0.50 (12.7)
200FN011		1.00 (25.4)	1.00 (25.4)
250FN029		2.00 (50.8)	0.50 (12.7)
300FN021		2.00 (50.8)	1.00 (25.4)
300FN929	0.50 (12.7)	2.00 (50.8)	0.50 (12.7)
400FN022		2.00 (50.8)	2.00 (50.8)
500FN131	1.00 (25.4)	3.00 (76.2)	1.00 (25.4)

DuPont™ Kapton® HPP-ST polyimide film

Kapton® HPP-ST polyimide film is the same tough polyimide film as Kapton® HN film, exhibiting an excellent balance of physical, chemical, and electrical properties over a wide temperature range, with superior dimensional stability and adhesion characteristics. This product is available in 50 (12.7 µm), 75 (19.1 µm), 100 (25.4 µm), 200 (50.8 µm), 300 (76.2 µm), and 500 (127 µm) gauges.

Certification

Kapton® is certified to meet the requirements of ASTM D-5213-07 in addition to the items covered by this specifications bulletin. Written confirmation is available with each delivery upon request.

DUPONT™ KAPTON®

THERMAL DURABILITY

The thermal durability of Kapton® film depends on the environmental conditions under which it is aged and tested. Its lifetime depends on the criterion of failure. Kapton® is routinely tested at the manufacturing site in the following manner:

Sheets of film 8.5" x 11" (216 mm x 279 mm) are freely suspended in an oven at a temperature of 400°C ±2°C (752°F ±3.6°F) for 2 hrs (1 hr for 30 [7.6 µm] and 50 [12.7 µm] gauge film). The aged material is tested on an Instron Tensile Tester as described in **Table 2**. The elongation of the film at 23.5°C (74.3°F) should not be less than 10% after this aging at 400°C (752°F).

In addition, Kapton® conforms to ASTM D-5213-07, Standard Specification for Polymeric Resin Film for Electrical Insulation and Dielectric Applications.

Underwriters Laboratories, Inc. lists a thermal index of 200 to 220°C (392 to 428°F) (depending on gauge and type) for mechanical properties and 220 to 240°C (428 to 464°F) (depending on gauge and type) for electrical properties, under their file number E39505 for Kapton® polyimide film.

PROPERTIES OF DUPONT™ KAPTON® FN POLYIMIDE FILM Heat Seal Strength

Film-to-Film Seals

The peel strength of heat seals between the coated and uncoated sides of one-side coated Kapton® or between the coated sides of both one- and two-side coated Kapton® is determined as follows.

Seals are made in a jaw sealer at 350°C (662°F), 20 psig (1.4 bar), with a 20-sec dwell time. After cooling, the seals are cut into 1" (25.4 mm) wide strips using a Thwing-Albert JDC sample cutter or its equivalent. The seal strength is measured with an Instron-type tensile tester. Seal strength is defined as the peak instantaneous strength occurring in each seal. Five specimen values are averaged.

The minimum peel strength between the coated sides of one- or two-side coated Kapton® will be 700 g/in (2.7 N/cm), except for 120FN616, which will be 450 g/in (1.7 N/cm). The minimum peel strength between the coated and uncoated side of one-side coated Kapton® will be 450 g/in (1.7 N/cm).

Film-to-Copper Seals

The ability of FEP film to adhere to copper is measured using the same heat seal peel strength technique as described in "Film-to-Film Seals."

The peel strength is measured with the FEP side sealed to the untreated side of 1 mil (25.4 µm), 3/4 oz GT copper foil; it will be a minimum of 300 g/in (1.2 N/cm).

As-Received Strength (Cold Peel) of Bonds Between Kapton® Type HN and Fluoropolymer Layers

The bond between the Kapton® HN and fluorocarbon resin layers on all Kapton® FN products, except 120FN616, will have a minimum peel strength of 225 g/in (0.87 N/cm), measured using an Instron-type tensile tester and a 180° peel.

Table 2 – Mechanical Properties of DuPont™ Kapton® HN polyimide film

Property	0.50 (12.7)*	1.00 (25.4)*	2.00 (50.8)*	3.00 (76.2)*	5.00 (127)*	Method
Tensile Strength, psi (MPa) at 23°C (73°F). Machine Direction (MD) and Transverse Direction (TD), min.	24,000 (138)	24,000 (165)	24,000 (165)	24,000 (165)	24,000 (165)	ASTM D-882-91, Method A, using an Instron Tensile Tester (specimen size: 1/2" x 6" [12.7 mm x 152 mm]; jaw separation: 4" [102 mm]; jaw speed: 2"/min [51 mm/min]). Calculate the average of five specimens based on original measured thickness.
Elongation, %, MD and TD, min.	35	40	45	50	50	Same as above.
Shrinkage, %, MD and TD at 200°C (392°F), max.	—	0.3	0.35	0.35	0.35	The percent shrinkage is obtained for either the MD or TD using the average of three measurements in either direction before and after conditioning. Prior to measurement, the 12" x 12" (305 mm x 305 mm) specimen is conditioned by freely suspending it for 2 hr** in an oven controlled to 200°C (392°F).
Moisture Absorption, %, max.	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	ASTM D-570-92, using 24-hr immersion at 23°C (73°F). Average of three specimens.

*Also applies to Type HPP-ST, except shrinkage, which is shown in Table 5.

**1 hr for 30 and 50 gauge film

DUPONT™ KAPTON®

Table 2 – Electrical Properties of DuPont™ Kapton® HN polyimide film

Property	0.50 (12.7)*	1.00 (25.4)*	2.00 (50.8)*	3.00 (76.2)*	5.00 (127)*	Method
Dielectric Strength, AC V/mil (kV/mm), min.	3,000 (118)	6,000 (236)	5,000 (197)	4,500 (177)	3,000 (118)	ASTM D-149-97 (Average of ten specimens.) Flat sheets in air placed between 1/4" (6 mm) diameter brass electrodes with 1/32" (0.8 mm) edge radius subjected to 60 cycles AC voltage at 500 V/sec rate of rise to the breakdown voltage.
Volume Resistivity, ohm-cm at 200°C (392°F), min.	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	10 ¹²	ASTM D-257-93
Dielectric Constant at 1 kHz, max.	4.0	3.9	3.9	3.9	3.9	ASTM D-150-94. Use conducting silver paint electrodes, two-terminal system of measurement at standard conditions. Results are based on an average of five tests using measured thickness of specimens.
Dissipation Factor at 1 kHz, max.	0.0050	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036	Same as above.

*Also applies to Type HPP-ST.

Table 4 – Dielectric Strength of DuPont™ Kapton® FN polyimide film

Gauge Construction	Minimum Breakdown V/mil (kV/mm)
120FN616	4,200 (165)
150FN019	3,700 (146)
200FN919	3,200 (126)
200FN011	3,200 (126)
250FN029	2,750 (108)
300FN021	2,700 (106)
300FN929	2,700 (106)
400FN022	2,200 (87)
500FN131	2,200 (87)

Test Method

Average of ten specimens tested per ASTM D-149-97. Flat sheets in air placed between 1/4" (6 mm) diameter brass electrodes with 1/32" (0.8 mm) edge radius subjected to 60 cycles AC voltage. Rise is 500 V/sec to the breakdown voltage.

GENERAL

Materials Kapton® HN and Kapton® HPP-ST polyimide films are polyimide polymers in the form of a film.

Kapton® FN polyimide film is a combination of Kapton® HN polyimide film with FEP fluorocarbon resin on one or both sides.

Uniformity

Material shall be uniform in composition and free from defects that impair serviceability and/or appearance in proven applications.

Cores

Cores shall be of sufficient strength to prevent collapsing from handling. Standard core internal diameters (I.D.) are nominally 3" and 6" (76 mm and 152 mm) with the following specifications:

Paper

3" (76 mm) I.D. 3.032" ± 0.008" (77.01 mm ± 0.2 mm)
6" (152 mm) I.D. 6.028" ± 0.010" (153.11 mm ± 0.25 mm)

Plastic

3" (76 mm) I.D. 3.024" ± 0.005" (77.01 mm ± 0.2 mm)
6" (152 mm) I.D. 6.041" ± 0.010" (153.44 mm ± 0.25 mm)

Core material will be plastic for 3" (76 mm) I.D. cores less than 5/8" (16 mm) wide.

Core material will be fiber for 3" (76 mm) I.D. cores wider than 5/8" (16 mm) and for 6" (152 mm) I.D. cores. A split 3" (76 mm) I.D. fiber core is standard for all universal and Step-Pac® rolls.

If these cores are not suitable, further information on other options may be obtained from your DuPont™ Kapton® representative.

Width Tolerance

The maximum variation in film width from that specified on the order shall be as follows:

Slit Width Range	Tolerance
1-1/2" (38mm) or less	±0.005" (0.13 mm)
1-1/2" to 4" (38 mm to 102 mm)	±0.030" (0.76 mm)
>4" (>102 mm)	±0.060" (1.5 mm)

DUPONT™ KAPTON®

Table 5 – Shrinkage of DuPont™ Kapton® HPP-ST polyimide film

Property	Property Value—From Thickness, mil (μm)				
	0.50 (12.7)	1.00 (25.4)	2.00 (50.8)	3.00 (76.2)	5.00 (127)
Shrinkage, %, MD and TD at 200°C (392°F), max.	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

Test Method

The percent shrinkage obtained for either the MD or TD by using the average of three measurements in either direction before and after conditioning. Temperature exposure 200°C ±2°C (392°F ±3.6°F) for 1 hr. Measurements must be made at the same temperature and humidity conditions before and after conditioning. To ensure sample/ambient equilibrium before and after conditioning, specimens should be exposed for 3 hr.

Table 6 – DuPont™ Kapton® polyimide film Specifications and Tolerances

Film Type	Thickness Nominal mil (μm)*	Thickness Tolerance		Width Range		Unit Weight		Area Factor	
		Min. mil (μm)	Max. mil (μm)	Min. in (mm)	Max. in (mm)	Min. g/m²	Max. g/m²	ft²/lb	(m²/kg)
50HN	0.50 (12.7)	0.42 (10.6)	0.58 (14.7)	3/16 (4.8)	52 (1320)	14.0	26.0	272	55.7
100HN	1.00 (25.4)	0.90 (22.8)	1.05 (26.7)	3/16 (4.8)	52 (1320)	32.7	39.7	136	27.9
200HN	2.00 (50.8)	1.85 (47.0)	2.15 (54.6)	3/16 (4.8)	52 (1320)	66.9	77.9	68	13.9
300HN	3.00 (76.2)	2.85 (72.4)	3.15 (80.0)	3/16 (4.8)	52 (1320)	101.9	115.4	45	9.2
500HN	5.00 (127)	4.80 (122)	5.10 (130)	3/16 (4.8)	52 (1320)	169.5	192.5	27	5.5
50HPP-ST	0.50 (12.7)	0.42 (10.6)	0.58 (14.7)	3/16 (4.8)	52 (1320)	14.0	26.0	272	55.7
100HPP-ST	1.00 (25.4)	0.90 (22.8)	1.05 (26.7)	3/16 (4.8)	52 (1320)	32.7	39.7	136	27.9
200HPP-ST	2.00 (50.8)	1.85 (47.0)	2.15 (54.6)	3/16 (4.8)	52 (1320)	66.9	77.9	68	13.9
300HPP-ST	3.00 (76.2)	2.85 (72.4)	3.15 (80.0)	3/16 (4.8)	50 (1270)	101.9	115.4	45	9.2
500HPP-ST	5.00 (127)	4.80 (122)	5.10 (130)	3/16 (4.8)	50 (1270)	169.5	192.5	27	5.5
120FN616	1.20 (30.5)	1.10 (27.9)	1.40 (35.6)	3/16 (4.8)	44 (1118)	41.0	58.0	104	21.3
150FN019	1.50 (38.1)	1.25 (31.8)	1.75 (44.5)	3/16 (4.8)	44 (1118)	53.0	74.0	77	15.8
200FN011	2.00 (50.8)	1.70 (43.2)	2.30 (58.4)	3/16 (4.8)	44 (1118)	77.0	104.0	54	11.1
200FN919	2.00 (50.8)	1.70 (43.2)	2.30 (58.4)	3/16 (4.8)	44 (1118)	77.0	104.0	54	11.1
250FN029	2.50 (63.5)	2.25 (57.2)	2.75 (69.9)	3/16 (4.8)	44 (1118)	87.0	113.0	49	10.0
300FN021	3.00 (76.2)	2.60 (66.0)	3.40 (86.4)	3/16 (4.8)	44 (1118)	111.0	142.0	39	8.0
300FN929	3.00 (76.2)	2.60 (66.0)	3.40 (86.4)	3/16 (4.8)	44 (1118)	111.0	142.0	39	8.0
400FN022	4.00 (102)	3.50 (88.9)	4.50 (114)	3/16 (4.8)	44 (1118)	163.0	200.0	27	5.5
500FN131	5.00 (127)	4.50 (114)	5.50 (140)	3/16 (4.8)	44 (1118)	195.0	239.0	23	4.7

The usual dimensions of pad rolls are 3" (76 mm) I.D. x 6" (152 mm) or 9" (230 mm) outside diameter (O.D.) for widths up to 4" (102 mm). For wider rolls, the usual dimensions are 6" (152 mm) I.D. x 9-1/2" (240 mm) or 11" (280 mm) O.D. for Universal and Step-Pac® rolls, the dimensions are 3" (76 mm) I.D. x 6" (152 mm), 8" (203 mm), or 12" (305 mm) O.D. If these dimensions are not suitable, information on other options is available from your DuPont™ Kapton® technical or customer service representative.

Roll Types

DuPont™ Kapton® polyimide film is supplied in three types of rolls: pad, universal, and Step-Pac® wind.

Pad Roll Specifications

- Core width will be the film width +1/8" (+3.2 mm), -0
- Core edges shall not project more than 1/16" (1.6 mm) beyond the roll face on either side.
- Core shall not be recessed on either side.
- The outside and starting ends of the film shall be fastened in a manner to prevent unwinding.
- "Dishing" or "cupping" may not exceed 1/16" (1.6 mm), measured with a straightedge across the diameter of the roll.

Universal and Step-Pac® Roll Specifications

- The difference between the lengths of the projecting core on each side shall not exceed 3/16" (4.8 mm).
- Film shall not project from the main body of the roll more than 1/8" (3.2 mm).

DUPONT™ KAPTON®

- The outside and starting ends of the film shall be fastened in a manner to prevent unwinding.
- Roll face depression, the difference between the highest and lowest points of the roll, unstressed, shall not exceed 3/16" (4.8 mm).

Table 7 – Reference Guide: Standard Length versus Roll O.D. (U.S. Supply)

Type	Standard Length Roll	Roll O.D.	
		3" Core I.D.	6" Core I.D.
100 HN	5,000 ft] (1,525 m) 10,000 ft (3,050 m)	9-1/2" (241 mm) 11" (279 mm)	11" (279 mm) 14" (356 mm)
200HN	2,500 ft (763 m)	9-1/2" (241 mm)	11" (279 mm)
300HN	1,670 ft (509 m)	9-1/2" (241 mm)	11" (279 mm)
500HN	1,000 ft (305 m)	9-1/2" (241 mm)	11" (279 mm)

Splices

Description

Three types of splice are available.

- Polyester film-based yellow tape (standard).
- DuPont™ Kapton® polyimide film-based tape (special requirements only).
- Heat seal splice, for films 12" (305 mm) or less (Kapton® FN).

Splices will be centered on the joint to $\pm 1/4"$ (± 6 mm). They will be smooth and wrinkle-free to avoid distortion of the adjacent film layers in the roll.

Tape Splices

Tape splices are standard on all gauges of Kapton® HN and HPP-ST polyimide film and on all gauges of Kapton® FN polyimide film more than 12" (305mm) wide.

Tape splices are made with the butt edges of the film covered on both sides with pressure-sensitive adhesive tape. Two-inch (50 mm) wide splicing tape is used.

Heat Seal Splices

Overlap heat seal splices are made on all DuPont™ Kapton® FN polyimide films, except 250FN029, with an overlap that is a minimum of 3/8" (9.5 mm) wide.

On 250FN029, a butt splice is made using 120FN616 as the joining tape applied on the FEP surface. The butt splice is oriented with the 120FN616 tape on the top of the film as it unwinds from a universal put-up and on the bottom as it unwinds from a pad.

Overlap heat seal splices for one-side and two-side FEP composites are oriented with the leading edge of the new film on the bottom for universal and Step-Pac® put-ups. Pad put-ups of one- or two-side FEP composites have the leading edge of the new film on the top.

PACKAGING AND MARKING

Packaging Kapton® polyimide film shall be adequately packed to prevent loss of contents or damage during shipment.

All film will be wrapped with a non-fibrous material.

Marking

Kapton® is identified, as shown in **Table 8**, to allow complete traceability back to the raw materials and processing conditions.

Arrangements for special markings can be made (such as part or specification number). Consult with your DuPont™ Kapton® technical or customer service representative for details.

All package marking information is available with bar code labels.

Table 8 – Package Marking

	Shipping Container	Package	Core Label*
Scheduled Date	X	X	X
Customer Order Number	X	X	
DuPont Order Number	X	X	X
Gauge	X	X	X
Type	X	X	X
Width	X	X	X
Number of Rolls per Container	X	X	
Net Weight	X	X	
Actual Footage	X		
Mill Roll Number	X	X	X



DUPONT™ KAPTON®

FOR MORE INFORMATION ON DUPONT™ KAPTON® POLYIMIDE FILMS, PLEASE CONTACT YOUR LOCAL REPRESENTATIVE, OR VISIT OUR SALES & SUPPORT WEBPAGE FOR ADDITIONAL REGIONAL CONTACT INFORMATION.

kapton.com

Copyright © 2017 DuPont. All rights reserved. The DuPont Oval Logo and DuPont™ are registered trademarks or trademarks of E. I. du Pont de Nemours and Company or its affiliates.

This information corresponds to our current knowledge on the subject. It is offered solely to provide possible suggestions for your own experimentations. It is not intended, however, to substitute for any testing you may need to conduct to determine for yourself the suitability of our products for your particular purposes. This information may be subject to revision as new knowledge and experience becomes available. Since we cannot anticipate all variations in end-use conditions, DuPont makes no warranties, and assumes no liability in connection with any use of this information. Nothing in this publication is to be considered as a license to operate under or a recommendation to infringe any patent right.

CAUTION: Do not use in medical applications involving permanent implantation in the human body. For other medical applications, see "DuPont Medical Caution Statement," H-50102-4.
H-38479-10 (1/17)

Apéndice F

Potenciostato/Galvanostato

Gamry Reference 3000®

Se presenta el folleto con las características del Potenciostato/Galvanostato *Reference 3000*® de la marca Gamry Instruments.



Reference 3000™

Potentiostat/Galvanostat/ZRA

- High Power
- Fully Featured
- High Accuracy
- High Speed
- Versatile Software
- Electrically Isolated

*Premium Performance for
High Power Electrochemistry*

GAMRY
INSTRUMENTS
The Innovation You Expect.

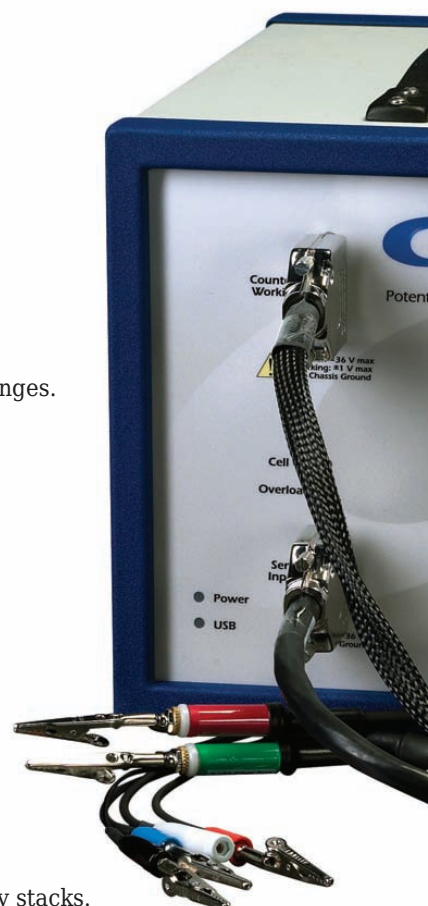


Outstanding Capability Out of the Box...

- **Dual Power Mode**
3A/15V compliance or 1.5A/32V compliance.
- **Noise and Ripple <10 μ V rms**
Lowest noise specification of any commercial potentiostat.
- **Wide Range Current Measurement**
11 decade current ranges from 3A to 300 pA.
- **3 Decade Dynamic Current Range Boost**
DC Subtraction and x100 Gain for 3 pA full-scale.
- **100 aA (1 x 10⁻¹⁶ Amps) Current Resolution**
For demanding low-current experiments.
- **3½ Decade Dynamic Voltage Measurement**
DC Subtraction and x400 Gain for 30 mV to 12V full-scale ranges.
- **Electrical Isolation**
Easy operation with grounded electrodes.
Isolated power and communications.
- **Outstanding Front-End Specs for Accuracy and Speed**
>10¹⁴ Ω Input Impedance
<0.2 pF Input Capacitance
<10 pA Input Current
- **High Performance EIS**
Built-in EIS performs from 10 μ Hz to 1 MHz with < 1% error.
- **Multichannel Potentiostat Systems**
Up to 24 Reference 3000s run from one computer.
- **Secondary High Voltage, Full Compliance, Electrometer**
32 V compliance for controlling and measuring multicell battery stacks.

...And Powerful Options!

- **Optional 8 Channel Auxiliary Electrometer**
For measuring voltages within multicell stacks or multiple voltages in a single cell.
- **Add-On 30 Amp Current Booster**
Develop the newest generation of electrochemical power devices. Measure impedances to 10 μ Ohms or better!





Overview

The Reference 3000 continues Gamry's tradition of building *high performance, affordable potentiostat/galvanostat/ZRAs* for demanding laboratory applications.

With ample compliance voltage and *11 decades of current measurement* from 3A full scale to 300 pA (to 3 pA with 100X gain), the Reference 3000 handles the full range of laboratory electrochemistry.

The Reference 3000 can operate as a potentiostat, galvanostat, ZRA, or FRA. It handles 2, 3, and 4 electrode measurements with ease, even dual reference electrode membrane measurements.

Like our Reference 600 potentiostat, the Reference 3000 maintains the high level of functionality you need in a modern lab.

- Electrical Isolation from Earth Ground
- A 3rd channel Auxiliary Input with Full Gain and Offset Control
- Thermocouple Temperature Measurement
- Both Current Interrupt and Positive Feedback iR Compensation
- Embedded Floating Point CPU
- Auxiliary Analog Output and Digital I/O
- External Signal Input, I&E Monitor Outputs

Weighing in at only 7 kg, the Reference 3000 packs tremendous capability into a *small footprint*. It easily interfaces to your lab computer or notebook via an industry standard USB cable.

The Reference 3000 Handles High Current Applications Like...

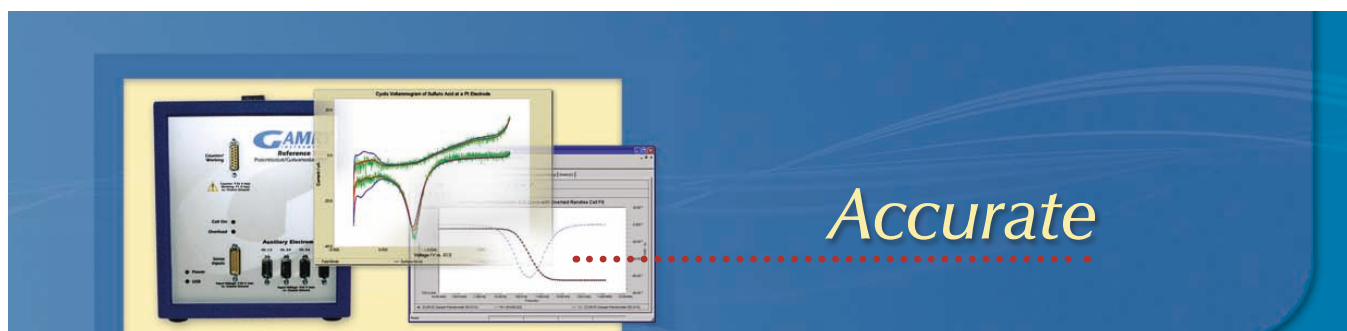
Batteries	Electroplating
Fuel Cells	Electrowinning
Super Caps	Industrial Electrolysis

...and Low Current Ones Like...

Corrosion	Bioelectrochemistry
Sensors	Physical Electrochemistry
Coatings	Microelectrode Studies

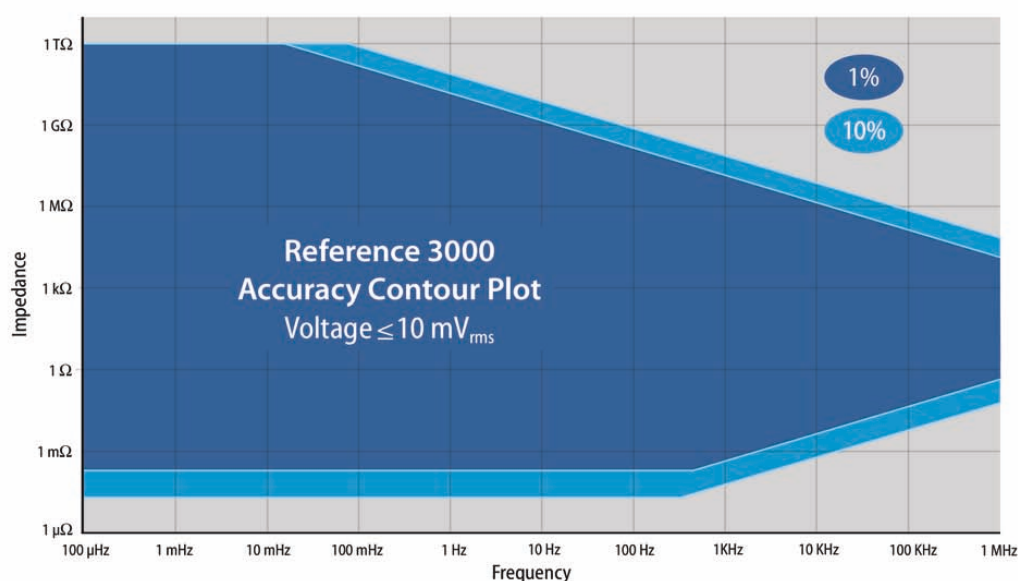
...and Everything In Between!





In the Reference 3000 accuracy has been designed in from the start. From the alligator clips to data analysis, we've paid attention to every design detail that can affect your results.

The result: an accuracy contour plot in a high current potentiostat that defies comparison.



EIS Incorporated

Every Reference 3000 is equipped to perform EIS:

- With Direct Digital Synthesis for pure single sine signals above 10 Hz.
- With Dual DAC Synthesis from DC to 1 KHz for single sine and rapid multisine techniques.
- With Offset and Gain for detecting small AC signals on top of big DC backgrounds.

Finally, one instrument that can address the challenge of impedance measurement from Hi-Z coatings to Lo-Z supercapacitors!

High Resolution

All of the data converters in the Reference 3000 are 16-bit devices, processing at up to 300 kHz for fast waveforms. Add offset and gain circuitry to get the equivalent of 22-bit resolution! And multisample averaging yields even higher resolution.

Pushing the Envelope

Utilizing low inductance layout, cables, and connectors, the Reference 3000 pushes the inductive limit well past ordinary potentiostats. Coupled with Gamry's tradition of designing high impedance potentiostats, the Reference 3000 also performs superbly for low current.

Together these yield a wide range of accurate measurements, from 5 decades at 1 MHz to 15 decades at DC.

Low Noise

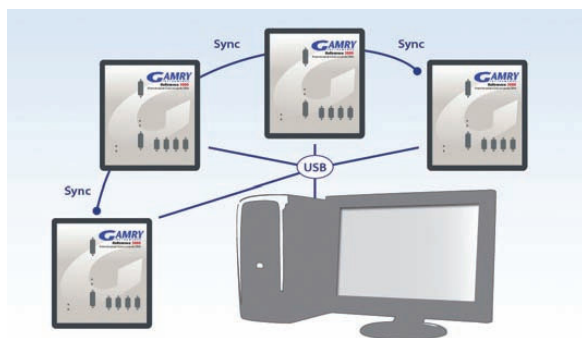
Thanks to a well-designed electronics, the Reference 3000 enjoys an intrinsic noise level of <10 $\mu\text{V rms}$! It further reduces the noise levels to < 1 $\mu\text{V rms}$ by oversampling and averaging. In comparison to other commercial potentiostats, this noise level is astounding.

Innovative



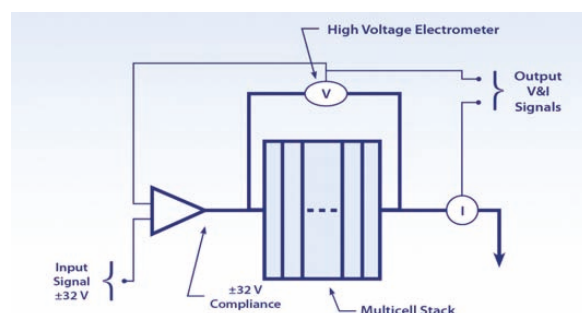
Clustered Potentiostats

Using a USB hub, you can configure many Reference 3000s into a MultEchem™ Electrochemistry System. Up to 24 Reference 3000s can be operated by one computer, each running a different experiment. Unlike Big-Box multichannel potentiostats, the MultEchem is designed to *put each instrument next to the cell it controls* for better performance and cable layout. But to the operator, it is one instrument cluster with one user interface.



High Voltage Electrometer

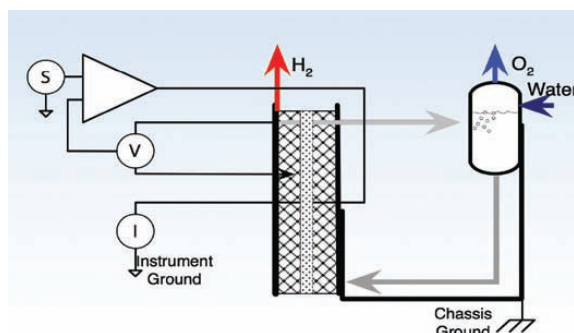
Continuing Gamry's long tradition of innovation, the Reference 3000 adds new functionality for multicell battery stacks. Not limited to the input voltage of the normal electrometer, you can use the High Voltage Electrometer to measure and control stack voltages *up to 32 V*. Coupled with the 8 channel Aux Electrometer, you now can deal with cells individually and the stack as a whole.



Electrical Isolation

Like other potentiostats from Gamry, the Reference 3000 is electrically isolated from AC power mains. Our transformers are designed to minimize capacitive coupling and DC Leakage for maximum isolation from earth ground.

On top of that, the Reference 3000 offers isolated digital I/O, and isolated USB allowing communications to your computer and to external devices while still floating! Even in a MultEchem cluster, electrical isolation is maintained.

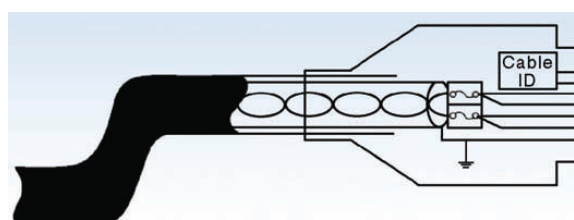


Smart Cables

Standard Reference 3000 cables are internally coded and recognized by the instrument for the best performance.

Calibration data is stored inside the instrument and not in the computer so you can move an instrument from one host to another without recalibrating.

Each cable set is separately calibrated so if you use several types of cell cables, the Reference 3000 allows you to change cables without recalibrating.





8 Channel Auxiliary Electrometer Option

Multipoint Measurements...

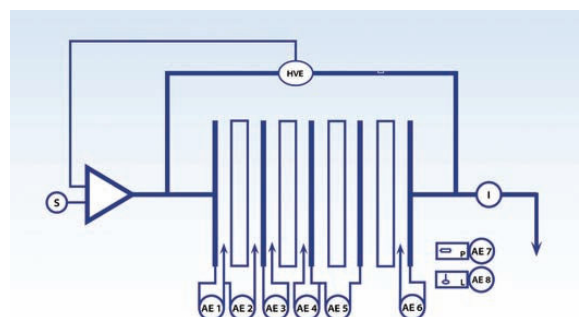
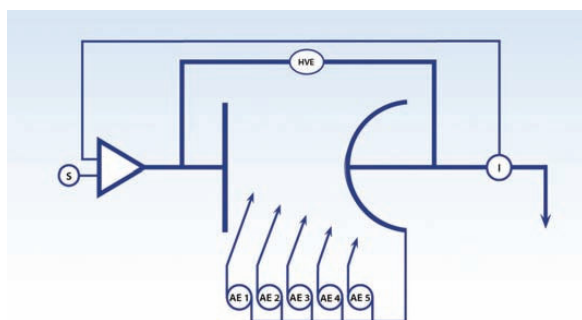
The Aux Electrometer Option brings an enticing array of new measurement capabilities to the Reference 3000.

We added 8 additional differential electrometers which can be used in separate cells in a stack to monitor:

- half-cell potentials
- whole cells
- separator voltage drops
- ancillary process values.

...With Wide Dynamic Range...

Each Aux Electrometer channel measures an independent ± 5 Volt differential span within the compliance voltage range, from +32 to -32 V



...And EIS, too...

Gamry's Aux Electrometer technology doesn't stop with DC signal. You can measure EIS signals up to 100 kHz on each electrometer.

Imagine being able to acquire independent Electrochemical Impedance Spectra, *concurrently*, on 8 cells in a multicell stack. You can see which cell is going bad, when, and why.

...Without Compromise!

The Aux Electrometer measurements piggy-back on the Aux channel of the Reference 3000. Normal instrument functions are still operational and making measurements.

It's like having 8 more windows into your system. Imagine the questions you can answer!

Powerful



Reference 30K Booster

High Power Electrochemistry...

Whether you're working with Energy Storage and Conversion (E.S.C.) systems like fuel cells, advanced batteries, super caps, or with traditional high power electrochemical systems like plating and industrial electrolysis, the Reference 30K Booster gives you current without compromise.

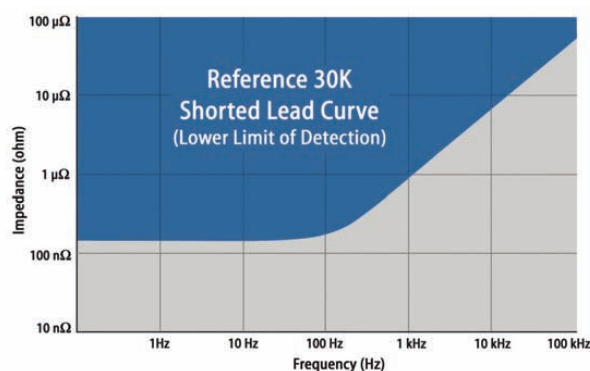
The Reference 30K Booster adds an additional current range to a Reference 3000 providing for currents from $+30\text{ A}$ to -30 A at voltages up to $+20\text{ V}$.

The -2.5 V lower voltage limit allows you to completely discharge a battery and even reverse its polarity. The Reference 3000/Reference 30K Booster combo allows 5 selectable current ranges from $\pm 3\text{ mA}$ to $\pm 30\text{ A}$.

OPERATION	
Modes	Pstat, Gstat, ZRA, FRA
Agency Approval	CE
DC CHARACTERISTICS	
Compliance Voltage	$+20\text{ V}$, -2.5 V
Output Current	$\pm 30\text{ A}$
Accuracy	$\pm 0.3\%$ of range
Power Dissipation	600 W to + rail 750 W to - rail
AC CHARACTERISTICS	
Slew Rate	20 V/ μS (max)
Unity Gain BW (typ)	500 kHz (min)

...Without Sacrificing Speed and Accuracy...

Developing modern E.S.C. devices requires speed as well as power. The Reference 30K Booster satisfies this requirement with a bandwidth of up to 500 kHz and *EIS* measurements over 200 kHz, with an accuracy of $>99\%$. So what do speed and accuracy give you? The ability to measure the next generation of low impedance devices, down to $10\text{ }\mu\text{Ohm}$.



...Or Utility.

The Reference 30K Booster uses all the capability of the Reference 3000 including *normal* and *high voltage electrometers*, aux channel, digital IO, control modes, and so on.

For multicell/multiprobe testing, the Booster is fully compatible with the Ref 3000 Aux Electrometer option.

Detail



System Information

The Reference 3000 is shipped with the Gamry Framework and Echem Analyst Software, a Hardware Manual, an Installation Manual, a Universal Dummy Cell 4, one 60 cm Standard Cell Cable Set, and a Gamry Mouse Pad. When shipped with an Aux Electrometer, a 90 cm AE Cable Set is also included. The Reference 3000™ is protected by a 2-year factory service warranty.

Available Configurations

992- 00051	Ref. 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA
992- 00055	Ref. 3000 Potentiostat/Galvanostat/ZRA w/Aux Electrometer
992- 00056	Aux Electrometer upgrade to Ref. 3000
992- [00085, 00086]	Ref. 30K Booster [120V, 230V]

Available Cell Cables

985- [00111, 00112, 00113]	Cell Cable Set [60 cm, 1.5 m, 3 m]
990- [00244, 00251, 00252]	Aux Electrometer Cable Sets [90 cm, 1.5 m, 3 m]

Front Panel

Current Cable: Low Inductance Working/Counter
Cell: Green LED indicates that the cell is ON
Overload: Red LED indicates an out-of-range
Sense Cable:

System Ground
Working Sense
Reference
Counter Sense

Current: Blue LED indicates that the power is ON
USB: Red/Green LED Indicates USB bus activity
Aux Electrometer: 8 Differential Channels



Back Panel



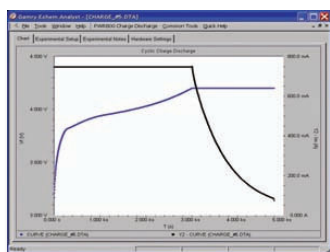
Type K Thermocouple Input
I Monitor: Proportional to WE current Output
E Monitor: WE voltage vs RE Output
3rd Channel (Aux) Input
Internal Signal Generator Output
External Signal Generator Input
Expansion Connector to 30 K Booster
Miscellaneous I/O Connector
software-controlled analog output
input & output acquisition triggers
4 software-controlled digital inputs
4 software-controlled digital outputs
Instrument Ground

Software Solutions



Electrochemical Software for the Reference 3000

Gamry offers a *complete library* of electrochemical application software for the Reference 3000. Electrochemical experiments are performed in the Gamry Framework™ and the data are analyzed in the Gamry Echem Analyst™.

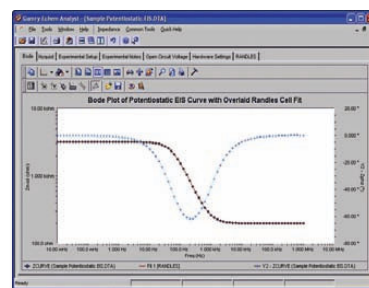


PWR800™ Electrochemical Energy Software

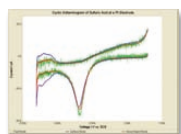
The PWR800 software package provides standard techniques used for testing and characterizing energy storage and conversion devices and materials. It is fully compatible with the auxiliary electrometer for battery/supercapacitor/fuel cell experiments. We've included Power CV, Charge, Discharge, Cyclic Charge/Discharge, and other common high current test protocols. Of course, you can use sequencing to create specialized combinations of tests as well.

EIS300 Electrochemical Impedance Spectroscopy

EIS is a powerful tool for a variety of applications, and is an excellent compliment to the PWR800 software. Gamry has civilized EIS – it's easy to use, it's compact, and it's very affordable. Gamry offers a wide range of EIS techniques, including potentiostatic, galvanostatic, and hybrid control modes. We've also added OptiEIS™, our multiple sine wave approach for fast EIS. EIS300 is fully compatible with the Reference 3000 Aux Electrometer running EIS on up to 8 locations in a cell or stack!



Also From Gamry's Extensive Software Library...

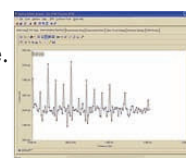


PHE200 Physical Electrochemistry- general electrochemical research package.

PV220 Pulse Voltammetry- standard and customizable pulse experiments.

DC105 DC Corrosion - all the standard techniques for corrosion testing.

ESA410 Electrochemical Signal Analyzer - EN signal acquisition and analysis.

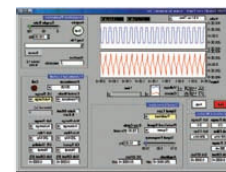


EN120™ Electrochemical Noise- simple noise software

EFM140™ EFM- Simultaneous Tafel constants and corrosion rate.

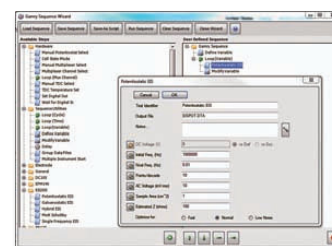
CPT110 Critical Pitting Temperature- ASTM standard test.

VFP600 Virtual Front Panel - basic control, very low cost.



Flexibility Through Software: Scripting, Sequencing and the Toolkit

While the Reference 3000 works with a fully featured compliment of software techniques, we also allow virtually unlimited flexibility in creating unique tests using our powerful Explain™ Scripting language. A simplified automation tool, the Sequence Wizard™, can be used to join together various Explain components. And finally, for the OEM and developer, we provide COM toolkits for basic operation, advanced DC testing, and advanced AC testing. These components can be inserted into your own unique software.



And if that isn't enough, talk to Gamry's software engineering experts about custom applications.

Reference 3000 Specifications

SYSTEM	
Control Modes	Pstat, Gstat, ZRA, FRA
Cell Connections	2, 3 or 4 electrode
Isolation	Yes
Max. Current	±3 A
Current Ranges	11 (300pA-3A)
Current Ranges (including internal gain)	13(3pA-3A)
Min. Voltage Resolution	1 µV
Min. Current Resolution	100 aA
Rise Time	<250 ns
Noise and Ripple	<10 µV rms
Min. Time Base	3.333 µs
Max. Time Base	715 s
Min. Potential Step	12.5 µV
A/Digital Converters	16 bit
EIS MEASUREMENT	
Frequency Range	10 µHz - 1 MHz
Impedance Accuracy	See accuracy contour map
Max AC Amplitude	1425 mV rms
Min AC Amplitude	2.75 µV rms
CONTROL AMP	
Compliance Voltage	>±32 V, at 1.5 A fs >±15 V at 3.0 A fs
Output Current	>±3 A
Speed Settings	5
Unity Gain Bandwidth (typical)	980, 260, 40, 4, 0.4 kHz
iR COMPENSATION	
Current Interrupt	Yes
Positive Feedback	Yes
Minimum interrupt time	33 µs
Maximum interrupt time	715 s
AUXILIARY D/A OUTPUT	
Range	0-4 V
Resolution	1 mV
SIZE	
Weight	7 kg
Dimensions	20 x 21 x 28 cm

AUXILIARY A/D INPUT	
Range	±3 V
Resolution	0.1 mV
Input Impedance	100 kΩ or >10 GΩ
HIGH RESOLUTION ELECTROMETER	
Max. Measured Potential	±11 V
Input Impedance	>10 ¹⁴ Ω < 0.2 pF
Input Current	<10 pA
Bandwidth (typical)	> 15 MHz at -3 dB
Common Mode Rejection	>80 dB (3 Hz), >60 dB (1 MHz)
Accuracy	± 1 mV ±0.3% of reading
Full-Scale Ranges	± 12 V, 3 V, 300 mV, 30 mV
Resolution	400 µV, 100 µV, 10 µV, 1 µV
Offset Range	±12 V
HIGH VOLTAGE ELECTROMETER	
Max. Measured Potential	±32 V
Input Impedance	>100 G Ω < 40 pF
Input Current	<10 pA
Bandwidth (typical)	> 250 KHz (±30 V)
Common Mode Rejection	>80 dB (3 Hz), >60 dB (100 KHz)
Accuracy	± 4 mV ±0.3% of reading
Full-Scale Ranges	± 48 V, 12 V, 1.2 V, 120 mV
Resolution	1.6 mV, 400 µV, 40 µV, 4 µV
Offset Range	±48 V
APPLIED SIGNAL (AS POTENTIOSTAT)	
Accuracy	± 1 mV ±0.2 % of setting
Resolution	12.5 µV, 50 µV, 200 µV/bit
Scan Range	±0.4 V, ±1.6 V, ±6.4V
APPLIED SIGNAL (AS GALVANOSTAT)	
Accuracy	±10 pA ±0.3% of setting
Resolution	0.0033% full-scale/bit
MEASURED CURRENT	
Accuracy	±0.3% range ± 10pA
Resolution	0.0033% full-scale/bit
Bandwidth(-3dB)	>10 MHz (3 A-600 µA), >1.5 MHz (60 µA), >0.15 MHz (6 µA)
Post Offset Gain	1, 10, 100
Offset Range	±1X full-scale

Gamry Instruments designs, manufactures and sells a variety of electrochemical instrumentation and accessories that are designed to fit your needs and budget. We are, first and foremost, electrochemists and materials scientists who love creating quality instrumentation, and enjoy seeing it used creatively.



Apéndice G

Gamry Reference 30k Booster®

Se presenta el folleto con las características del *Reference 30k Booster* de la marca Gamry Instruments.



Reference 30k Booster™

Reference 30k Booster™



The Reference 30k Booster is ideal for higher current applications such as large format batteries and lead-acid batteries. It's also ideal for fuel cell testing. Ground isolation allows for operation in parallel with a power supply or electronic load or grounded cells. The Reference 30K Booster attaches to a Reference 3000 Potentiostat or Reference 3000 Auxiliary Electrometer to bring the current limit up to ± 30 Amps with compliance limits of +20 and -2.5 V. This high current device features impressive bandwidth allowing EIS measurements up to 300 kHz.

Overview

The Reference 30k Booster for the Reference 3000 Potentiostat is an external hardware option which increases the current limit of the Reference 3000/3000AE to ± 30 Amps. It features a class-leading bandwidth of 300 kHz, allowing for high-frequency EIS measurements and rapid pulsing experiments. The Reference 3000 Potentiostat plus the Reference 30k Booster is an ideal system for the evaluation of new technologies for batteries, fuel cells, and next generation supercapacitors. The compliance limits of the Reference 30k allow complete discharge (through zero volts) and can accurately measure impedance values below $100 \mu\Omega$.

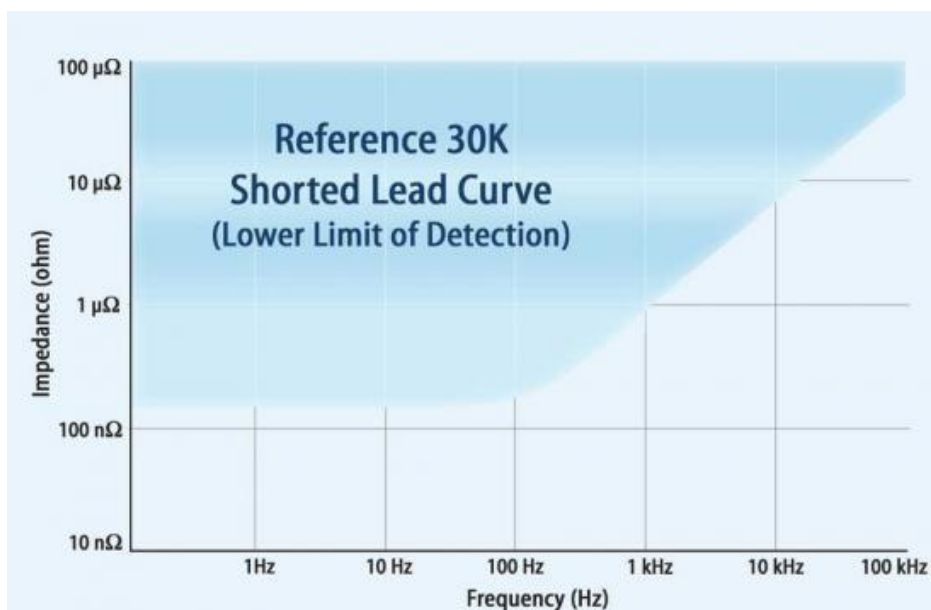
The Reference 30k is not only limited to high current applications but has been uniquely designed to allow pass-through measurements. This means that you can use the 3 A, 300 mA, and 30 mA ranges of the Reference 3000/3000AE while still connected to the booster. Our systems are designed to pick the most appropriate range, giving you the highest resolution possible.



Reference 30k Booster™

Electrochemical Impedance Spectroscopy

The Reference 30K Booster is fully capable of performing electrochemical impedance spectroscopy. The shorted lead curve shown below is a measure of the limits of the instrument.

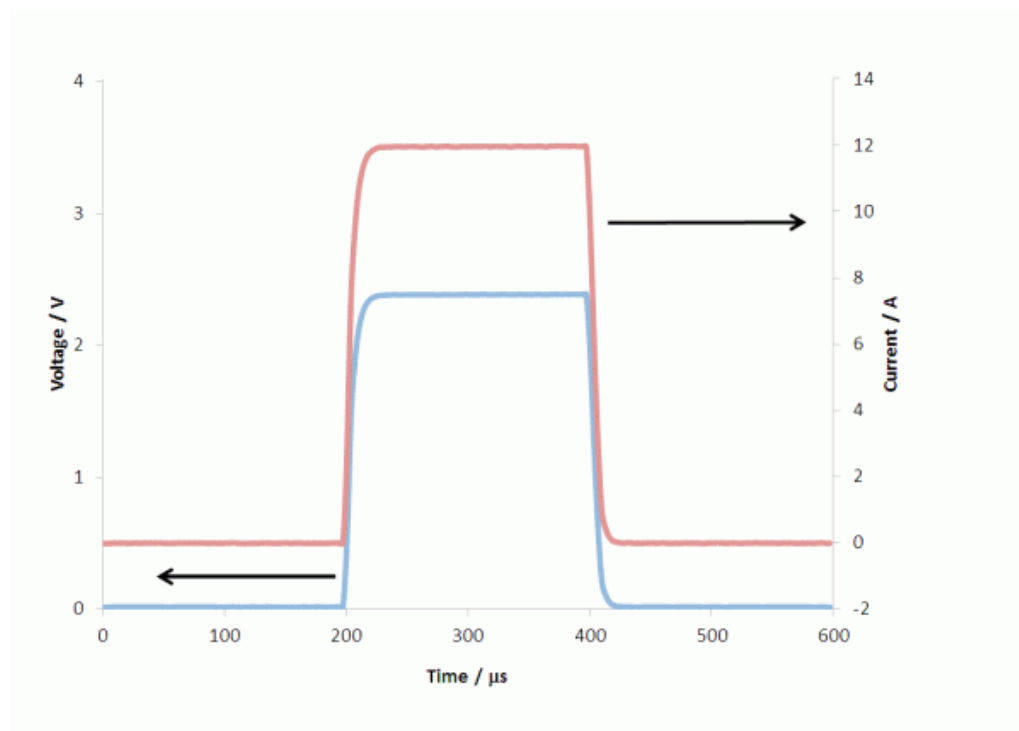


Rapid Pulsing

The booster's impressive 300 kHz bandwidth also allows it to do rapid pulsing experiments for techniques for cell characterization. As mentioned above, the system's response (including electrochemical cell) is dependent upon the instrument's internal resistances as well as the resistance of your cell. Below is an example of a 200 μs 12 A pulse on a 200 mΩ cell.



Reference 30k Booster™



More details

- Reference 3000 software functionality
- 2, 3, and 4 electrode measurements
- ± 30 Amps current
- +20 V, -2.5 V compliance/applied voltage
- 3 Control Modes
 - Potentiostatic, Galvanostatic and Zero Resistance Ammeter.
- Electrical Isolation
 - Floating instrument: use with operating fuel cells, grounded electrodes, and grounded cells such as autoclaves.
- Separated Voltage and Current Cables
 - Always accurate EIS measurements.

Safety

At these currents, safety is a must and we have incorporated several features to prevent damage to both the instrument and the user. The system is protected against self-inflicted damage to the circuits, contains an emergency shut-off button, has a protective ground terminal and provides an insulating barricade to prevent accidental shorting across the terminals.

*Reference 30k Booster™***Specifications****SYSTEM**

Dimensions 37 cm W x 23 cm H x 44 cm D
14.5 in. W x 9 in. H x 17.5 in. D

Weight 16 kg (35 pounds)

OPERATION

Modes Potentiostatic, Galvanostatic, ZRA

Agency Approval CE

DC CHARACTERISTICS

Compliance Voltage +20 V, -2.5 V

Output Current ± 30 A

Accuracy $\pm 0.2\%$ of scale $\pm 0.2\%$ of reading

Power Dissipation 600 W to + rail
750 W to - rail

AC CHARACTERISTICS

Slew Rate 20 V/ μ S (maximum)

Unity Gain BW (typical) 550 kHz (minimum)

Bibliografía

- [1] James Larminie, Andrew Dicks, Fuel Cell Systems Explained, 2nd Edition, J. Wiley, 2003.
- [2] B. Dudley, BP Statistical Review of World Energy 2017, Tech. Rep. 66th, BP, London, UK (Jun. 2017).
- [3] World Economic Outlook 2017: Seeking Sustainable Growth Short-Term Recovery, Long-Term Challenges, Tech. Rep. WeO 2017, International Money Fund, Washington, DC, USA (Oct. 2017).
- [4] International Energy Outlook 2017, Tech. Rep. IEO2017, EIA, U.S. Energy Information Administration, USA (Sep. 2017).
- [5] J. Alpert, N. Hajaj, World Energy Outlook 2017, Tech. Rep. WEO 2017, International Energy Agency (Jul. 2017).
- [6] I. Währungsfonds, Seeking Sustainable Growth: Short-Term Recovery, Long-Term Challenges, no. 2017, October in World Economic Outlook, International Monetary Fund, Washington, DC, 2017.
- [7] World Energy Outlook 2009, Tech. Rep. WEO 2009, International Energy Agency, Paris, France (2009).
- [8] Annual Energy Review 2010, Tech. rep., EIA, U.S. Energy Information Administration, Washington, DC, USA (Jul. 2011).
- [9] Avanzando en la transición mundial hacia la energía renovable, Tech. rep., REN21 (2017).
- [10] C. Le Quéré, R. M. Andrew, P. Friedlingstein, S. Sitch, J. Pongratz, A. C. Manning, J. I. Korsbakken, G. P. Peters, J. G. Canadell, R. B. Jackson, T. A. Boden, P. P. Tans, O. D. Andrews, V. K. Arora, D. C. E. Bakker, L. Barbero, M. Becker, R. A. Betts, L. Bopp, F. Chevallier, L. P. Chini, P. Ciais, C. E. Cosca, J. Cross, K. Currie, T. Gasser, I. Harris, J. Hauck, V. Haverd, R. A. Houghton, C. W. Hunt, G. Hurtt, T. Ilyina, A. K. Jain, E. Kato, M. Kautz, R. F. Keeling, K. Klein Goldewijk, A. Körtzinger, P. Landschützer, N. Lefèvre, A. Lenton, S. Lienert, I. Lima, D. Lombardozzi, N. Metzl, F. Millero, P. M. S. Monteiro, D. R. Munro, J. E. M. S. Nabel, S.-i. Nakaoka, Y. Nojiri, X. A. Padin, A. Peregon, B. Pfeil, D. Pierrot, B. Poulter, G. Rehder, J. Reimer, C. Rödenbeck, J. Schwinger, R. Séférian, I. Skjelvan, B. D. Stocker, H. Tian, B. Tilbrook, F. N. Tubiello, I. T. van der Laan-Luijkx, G. R. van der Werf, S. van Heuven, N. Viovy, N. Vuichard, A. P. Walker, A. J. Watson, A. J. Wiltshire, S. Zaehle, D. Zhu, Global Carbon Budget 2017, Earth System Science Data

- 10 (1) (2018) 405–448. doi:10.5194/essd-10-405-2018.
- [11] I. Illich, *Energy and Equity*, Calder & Boyars, 1973.
- [12] Frano Barbir, *PEM Fuel Cells: Theory and Practice*, Academic Press, 2013.
- [13] REN21, *Renewables 2017: GLOBAL STATUS REPORT*, Tech. rep., Paris, France (2017). doi:10.1016/j.rser.2016.09.082.
- [14] V. Smil, *General Energetics: Energy in the Biosphere and Civilization*, Wiley, 1991.
- [15] C. L. Archer, M. Z. Jacobson, Evaluation of global wind power, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 110 (D12). doi:10.1029/2004JD005462.
- [16] W. B. d. B. G. Umweltveränderungen (Germany), G. A. C. o. G. Change, H.-J. Schellnhuber, *World in Transition: Towards Sustainable Energy Systems*, Earthscan, 2004.
- [17] R. Heinberg, *Searching for a Miracle: Net Energy Limits & the Fate of Industrial Society*, Post Carbon Institute, 2009.
- [18] T. Riis, E. F. Hagen, P. J. Vie, O. Ulleberg, Hydrogen production and storage—R&D priorities and gaps, *International Energy Agency-Hydrogen Co-Ordination Group-Hydrogen Implementing Agreement*.
- [19] A. Züttel, Hydrogen storage methods 91 (4) (2004) 157–172.
- [20] B. Sakintuna, F. Lamari-Darkrim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solid hydrogen storage: A review, *International journal of hydrogen energy* 32 (9) (2007) 1121–1140.
- [21] A. Nikitin, X. Li, Z. Zhang, H. Ogasawara, H. Dai, A. Nilsson, Hydrogen storage in carbon nanotubes through the formation of stable C-H bonds, *Nano Letters* 8 (1) (2008) 162–167.
- [22] N. Comisso, L. Berlouis, J. Morrow, C. Pagura, Changes in hydrogen storage properties of carbon nano-horns submitted to thermal oxidation, *international journal of hydrogen energy* 35 (17) (2010) 9070–9081.
- [23] Z. A. Mileeva, I. Shabalin, D. Ross, V. Bogolepov, S. Y. Zaginaichenko, D. Schur, V. Begenev, Z. Matysina, Carbon nano/microstructures for hybrid hydrogen storage based on specially treated carbon fibers, in: *Carbon Nanomaterials in Clean Energy Hydrogen Systems-II*, Springer, 2011, pp. 107–114.
- [24] P. Graphene, A New 3-D Network Nanostructure for Enhanced Hydrogen Storage Dimitrakakis, Georgios K.; Tylianakis, Emmanuel; Froudakis, George E, *Nano Letters* 8 (10) (2008) 3166–3170.
- [25] San Ping Jiang, Pei Kang Shen, *Nanostructured and Advanced Materials for Fuel Cells*, no. 6.0 in *Advances in Materials Science and Engineering*, CRC Press, 2013.
- [26] G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *The hydrogen economy*,

- Physics Today 57 (12) (2004) 39–44.
- [27] F. Asinger, Methanol - Chemie- und Energierohstoff: d. Mobilisation d. Kohle, Springer, 1986.
- [28] G. A. Olah, A Life of Magic Chemistry: Autobiographical Reflections Including Post-Nobel Prize Years and the Methanol Economy, John Wiley & Sons, 2015.
- [29] G. A. Olah, A. Goepfert, G. K. S. Prakash, Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy, John Wiley & Sons, 2011.
- [30] M. Bertau, H. Offermanns, G. Menges, W. Keim, F. Effenberger, Methanol findet zu wenig Beachtung als Kraftstoff und Chemierohstoff der Zukunft, Chemie Ingenieur Technik 82 (12) (2010) 2055–2058.
- [31] M. Bertau, H. Offermanns, L. Plass, F. Schmidt, H.-J. Wernicke (Eds.), Methanol: The Basic Chemical and Energy Feedstock of the Future, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014. doi:10.1007/978-3-642-39709-7.
- [32] X. Zhen, Y. Wang, An overview of methanol as an internal combustion engine fuel, Renewable and Sustainable Energy Reviews 52 (2015) 477–493. doi:10.1016/j.rser.2015.07.083.
- [33] N. Dahmen, E. Dinjus, Synthetische Chemieprodukte und Kraftstoffe aus Biomasse, Chemie Ingenieur Technik 82 (8) (2010) 1147–1152.
- [34] Global Methanol Outlook 2016, Tech. rep., IHS Chemical (2016).
- [35] E. Medina, Manual de manipulación segura del metanol, Tech. rep., Methanol Institute, Singapur.
- [36] M. Matzen, Y. Demirel, Methanol and dimethyl ether from renewable hydrogen and carbon dioxide: Alternative fuels production and life-cycle assessment, Journal of Cleaner Production 139 (2016) 1068–1077. doi:10.1016/j.jclepro.2016.08.163.
- [37] Methanol Fuels and Fire Safety, Tech. rep., U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) (1994).
- [38] H. R. P. V. B Nguyen, Tsan E, Feasibility Study of Methanol As Transportation Fuel, Tech. rep. (2001).
- [39] M. M. Mench, Fuel Cell Engines, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008. doi:10.1002/9780470209769.
- [40] C. Moore, J. Lessard, J. G. Maillard, S. Hardman, A. S. Chandan, Fuel Cell Industry & Patent Overview 2015, Tech. rep., HGF Intellectual Property Specialists & Blue Vine Consultants (2015).
- [41] J. Butler, 2007 Patent Review Q4, Tech. rep., Fuel Cell Today (2008).
- [42] Gregor Hoogers, Fuel Cell Technology Handbook (Handbook Series for Mechanical Engineering), CRC Press, 2002.

- [43] A. Appleby, From Sir William Grove to today: Fuel cells and the future, *Journal of Power Sources* 29 (1-2) (1990) 3–11.
- [44] Cornelia Breitung, Karen Swider-Lyons, *Springer Handbook of Electrochemistry*, Springer Berlin Heidelberg, 2016.
- [45] Nigel Sammes, *Fuel Cell Technology: Reaching Towards Commercialization*, no. 1.0 in *Engineering Materials and Processes*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [46] X. Li, I. Sabir, Review of bipolar plates in PEM fuel cells: Flow-field designs, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (4) (2005) 359–371. doi:10.1016/j.ijhydene.2004.09.019.
- [47] W. Qian, D. P. Wilkinson, J. Shen, H. Wang, J. Zhang, Architecture for portable direct liquid fuel cells, *Journal of Power Sources* 154 (1) (2006) 202–213. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.12.019.
- [48] R. A. Antunes, M. C. L. Oliveira, G. Ett, V. Ett, Corrosion of metal bipolar plates for PEM fuel cells: A review, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (8) (2010) 3632–3647. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.01.059.
- [49] A. Kumar, R. G. Reddy, Effect of gas flow-field design in the bipolar/end plates on the steady and transient state performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 155 (2) (2006) 264–271.
- [50] Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, G.-G. Park, T.-H. Yang, C.-S. Kim, Effects of channel and rib widths of flow field plates on the performance of a PEMFC, *International Journal of Hydrogen Energy* 30 (12) (2005) 1363–1366.
- [51] A. Kumar, R. G. Reddy, Effect of channel dimensions and shape in the flow-field distributor on the performance of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources* 113 (1) (2003) 11–18. doi:10.1016/S0378-7753(02)00475-5.
- [52] Y.-G. Yoon, W.-Y. Lee, G.-G. Park, T.-H. Yang, C.-S. Kim, Effects of channel configurations of flow field plates on the performance of a PEMFC, *Electrochimica Acta* 50 (2) (2004) 709–712. doi:10.1016/j.electacta.2004.01.111.
- [53] Jiujuun Zhang, *PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers: Fundamentals and Applications*, Springer Science & Business Media, 2008.
- [54] L. Frisch, PEM fuel cell stack sealing using silicone elastomers, *Sealing Technology* 2001 (93) (2001) 7–9. doi:10.1016/S1350-4789(01)80085-4.
- [55] M. Schulze, T. Knöri, A. Schneider, E. Gülzow, Degradation of sealings for PEFC test cells during fuel cell operation, *Journal of Power Sources* 127 (1) (2004) 222–229. doi:10.1016/j.jpowsour.2003.09.017.
- [56] Colleen Spiegel, *Designing and Building Fuel Cells*, McGraw Hill Professional, 2007.

- [57] Ryan O'Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, Fritz B. Prinz, *Fuel Cell Fundamentals*, Wiley, 2016.
- [58] Jianlu Zhang, Jifeng Wu, Huamin Zhang, Jiujuun Zhang, *PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis*, Elsevier, 2013.
- [59] D. Inamuddin, A. Mohammad, A. M. Asiri, *Organic-Inorganic Composite Polymer Electrolyte Membranes: Preparation, Properties, and Fuel Cell Applications*, Springer, 2017.
- [60] F. Barbir, *Development of an Air-Open PEM Fuel Cell*, SBIR Phase I Final Technical Report, A report by Energy Partners, Inc. to US Army Research Laboratory, contract DAAL01-95-C-3511.
- [61] K. Ledjeff, R. Nolte, *New SPFC-technology with plastics*, *New Materials for Fuel Cell Systems* (1995) 128–134.
- [62] A. Cisar, D. Weng, O. J. Murphy, *Monopolar fuel cells for nearly passive operation*, in: *Proceedings of the Fuel Cell Seminar*, Palm Springs, CA, USA, 1998.
- [63] M. Shen, W. Meuleman, K. Scott, *The characteristics of power generation of static state fuel cells*, *Journal of Power Sources* 115 (2) (2003) 203–209. doi: [10.1016/S0378-7753\(02\)00731-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00731-0).
- [64] Klaus-Dieter Kreuer, *Fuel Cells: Selected Entries From the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, Springer New York, 2012.
- [65] M. W. Breiter, M. W. Breiter, *Electrochemical Processes in Fuel Cells*, Springer, 1969.
- [66] Supramaniam Srinivasan, *Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, Springer, 2006.
- [67] L. J. Blomen, M. N. Mugerwa, *Fuel Cell Systems*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [68] K. Barhate, M. Sharon, L. Singh, M. Sharon, *Development of Hydrogen Electrode for Alkaline Fuel Cell-1*.
- [69] W. G. Coors, *Protonic ceramic fuel cells for high-efficiency operation with methane*, *Journal of Power Sources* 118 (1-2) (2003) 150–156.
- [70] W. G. Coors, *Steam reforming and water-gas shift by steam permeation in a protonic ceramic fuel cell*, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (7) (2004) A994–A997.
- [71] J. M. Andújar, F. Segura, *Fuel cells: History and updating. A walk along two centuries*, *Renewable and sustainable energy reviews* 13 (9) (2009) 2309–2322.
- [72] X. Li, *Principles of Fuel Cells*, CRC Press, 2018.
- [73] M. Mikkola, *Experimental studies on polymer electrolyte membrane fuel cell stacks*, Master's thesis submitted in partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science in Technology, Helsinki University of Technology.

- [74] M. Winter, R. J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?
- [75] Noriko Hikosaka Behling, Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs, Newnes, 2012.
- [76] John O'M. Bockris, Brian E. Conway, Ralph E. White, Modern Aspects of Electrochemistry, no. 34.0 in Modern Aspects of Electrochemistry, Springer Science & Business Media, 2006.
- [77] A. S. Aricò, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs: From Fundamental Aspects to Technology Development, Fuel Cells 1 (2) (2001) 133–161. doi:10.1002/1615-6854(200107)1:2<133::AID-FUCE133>3.0.CO;2-5.
- [78] A. M. Castro Luna, G. A. Camara, V. A. Paganin, E. A. Ticianelli, E. R. Gonzalez, Effect of thermal treatment on the performance of CO-tolerant anodes for polymer electrolyte fuel cells, Electrochemistry Communications 2 (4) (2000) 222–225. doi:10.1016/S1388-2481(00)00011-4.
- [79] V. Mehta, J. S. Cooper, Review and analysis of PEM fuel cell design and manufacturing, Journal of Power Sources 114 (1) (2003) 32–53.
- [80] L. Yan, W. Cai, X. Zhao, L. Liang, W. Xing, C. Liu, Investigation of a New Method to Prepare Low Methanol and Water Crossover Membrane Electrode Assembly for Passive Direct Methanol Fuel Cells, Energy and Environment Focus 4 (1) (2015) 1–7. doi:10.1166/eef.2015.1131.
- [81] W. Yuan, B. Zhou, J. Hu, J. Deng, Z. Zhang, Y. Tang, Passive direct methanol fuel cell using woven carbon fiber fabric as mass transfer control medium, International Journal of Hydrogen Energy 40 (5) (2015) 2326–2333. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.12.055.
- [82] V. B. A. Arico, A. S. C. D'Urso, V. A. A. Di Blasi, A. C. Luna, Methanol Tolerance Properties of Bimetallic (Pt-M) Catalysts for Oxygen Reduction in DMFCs, in: Actas Hyfusen, 2005.
- [83] A. M. Castro Luna, A. Bonesi, W. E. Triaca, V. Baglio, V. Antonucci, A. S. Aricò, Pt-Fe cathode catalysts to improve the oxygen reduction reaction and methanol tolerance in direct methanol fuel cells, Journal of Solid State Electrochemistry 12 (5) (2008) 643–649. doi:10.1007/s10008-007-0334-0.
- [84] M. Watanabe, D. A. Tryk, M. Wakisaka, H. Yano, H. Uchida, Overview of recent developments in oxygen reduction electrocatalysis, Electrochimica Acta 84 (2012) 187–201. doi:10.1016/j.electacta.2012.04.035.
- [85] J. Xu, T. Zhao, Z. Liang, Carbon supported platinum–gold alloy catalyst for direct formic acid fuel cells, Journal of Power Sources 185 (2) (2008) 857–861.
- [86] E. S. Steigerwalt, G. A. Deluga, D. E. Cliffel, C. Lukehart, A Pt- Ru/graphitic carbon nanofiber nanocomposite exhibiting high relative performance as a direct-methanol fuel cell anode catalyst, The Journal of Physical Chemistry B 105 (34) (2001) 8097–8101.
- [87] H. N. Dinh, X. Ren, F. H. Garzon, P. Zelenay, S. Gottesfeld, Electrocatalysis

- in direct methanol fuel cells: In-situ probing of PtRu anode catalyst surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 491 (1-2) (2000) 222–233.
- [88] S. Thomas, X. Ren, S. Gottesfeld, Influence of ionomer content in catalyst layers on direct methanol fuel cell performance, *Journal of the Electrochemical Society* 146 (12) (1999) 4354–4359.
- [89] A. Arico, P. Creti, P. Antonucci, J. Cho, H. Kim, V. Antonucci, Optimization of operating parameters of a direct methanol fuel cell and physico-chemical investigation of catalyst–electrolyte interface, *Electrochimica Acta* 43 (24) (1998) 3719–3729.
- [90] P. Liu, G.-P. Yin, C.-Y. Du, Composite anode catalyst layer for direct methanol fuel cell, *Electrochemistry Communications* 10 (10) (2008) 1471–1473.
- [91] A. Shukla, R. Raman, Methanol-resistant oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells, *Annual review of materials research* 33 (1) (2003) 155–168.
- [92] A. Damjanovic, V. Brusic, Electrode kinetics of oxygen reduction on oxide-free platinum electrodes, *Electrochimica Acta* 12 (6) (1967) 615–628.
- [93] R. Adžić, J. Wang, Configuration and site of O₂ adsorption on the Pt (111) electrode surface, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (45) (1998) 8988–8993.
- [94] E. R. Cohen, I. Mills, F. Pavese, H. L. Strauss, I. Mills, K. Homann, K. Kuchitsu, R. Marquardt, J. G. Frey, *Quantities, Units, and Symbols in Physical Chemistry*, 3rd Edition, IUPAC & RSC Publishing, Cambridge, 2008.
- [95] O. A. Hougen, K. M. Watson, R. A. Ragatz, *Principios de Los Procesos Químicos*, Vol. 1, Reverté, 1982.
- [96] Y. Na, F. Zenith, U. Krewer, Increasing Fuel Efficiency of Direct Methanol Fuel Cell Systems with Feedforward Control of the Operating Concentration 8 (9) (2015) 10409–10429. doi:10.3390/en80910409.
- [97] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Edition, Wiley, New York, 2001.
- [98] R. A. Serway, *Principles of Physics*, 2nd Edition, Saunders Golden Sunburst Series, Saunders College Pub, Fort Worth, 1998.
- [99] D. C. Giancoli, *Physics for Scientists & Engineers with Modern Physics*, 2009.
- [100] J. R. Rumble, D. R. Lide, T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics: A Ready-Reference Book of Chemical and Physical Data*. 99th Edition., 2018.
- [101] H. O. Pierson, *Handbook of Carbon, Graphite, Diamond, and Fullerenes: Properties, Processing, and Applications*, Noyes Publications, Park Ridge, N.J., U.S.A, 1993.
- [102] Z. Qi, A. Kaufman, Open circuit voltage and methanol crossover in DMFCs, *Journal of Power Sources* 110 (1) (2002) 177–185. doi:10.1016/

S0378-7753(02)00268-9.

- [103] S. Q. Song, W. J. Zhou, W. Z. Li, G. Sun, Q. Xin, S. Kontou, P. Tsiakaras, Direct methanol fuel cells : Methanol crossover and its influence on single DMFC performance 10 (5-6) (2004) 458–462. doi:10.1007/BF02378008.
- [104] H. R. Corti, E. R. Gonzalez, Direct Alcohol Fuel Cells: Materials, Performance, Durability and Applications, Springer Netherlands, 2014. doi:10.1007/978-94-007-7708-8.
- [105] N. Radenahmad, A. Afif, P. I. Petra, S. M. Rahman, S. G. Eriksson, A. K. Azad, Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells - A state-of-the-art review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 57 (2016) 1347–1358. doi:10.1016/j.rser.2015.12.103.
- [106] C. L. Yaws, Handbook of Transport Property Data, Viscosity, Thermal Conductivity, and Diffusion Coefficients of Liquids and Gases. Library of Physico-Chemical Property Data, Gulf Publishing, Houston, 1995.
- [107] J. Cruickshank, K. Scott, The degree and effect of methanol crossover in the direct methanol fuel cell, Journal of Power Sources 70 (1) (1998) 40–47.
- [108] X. Ren, T. E. Springer, T. A. Zawodzinski, S. Gottesfeld, Methanol Transport Through Nafion Membranes. Electro-osmotic Drag Effects on Potential Step Measurements, Journal of the Electrochemical Society 147 (2) (2000) 466–474.
- [109] German Cespedes, Mariano Asteazaran, Ana M. Castro Luna, Effect of Water Content in the Gas Diffusion Layer of H₂/O₂ PEM Fuel Cell, Journal of Materials Science and Engineering A 6 (4) (2016) 213–221. doi:10.17265/2161-6213/2016.7-8.004.
- [110] W. Dai, H. Wang, X.-Z. Yuan, J. J. Martin, D. Yang, J. Qiao, J. Ma, A review on water balance in the membrane electrode assembly of proton exchange membrane fuel cells, International Journal of Hydrogen Energy 34 (23) (2009) 9461–9478. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.017.
- [111] X. Li, A. Faghri, Review and advances of direct methanol fuel cells (DMFCs) part I: Design, fabrication, and testing with high concentration methanol solutions, Journal of Power Sources 226 (2013) 223–240. doi:10.1016/j.jpowsour.2012.10.061.
- [112] S. S. Munjewar, S. B. Thombre, R. K. Mallick, Approaches to overcome the barrier issues of passive direct methanol fuel cell – Review, Renewable and Sustainable Energy Reviews 67 (2017) 1087–1104. doi:10.1016/j.rser.2016.09.002.
- [113] J. G. Liu, T. S. Zhao, R. Chen, C. W. Wong, The effect of methanol concentration on the performance of a passive DMFC, Electrochemistry Communications 7 (3) (2005) 288–294. doi:10.1016/j.elecom.2005.01.011.
- [114] R. Chen, T. S. Zhao, J. G. Liu, Effect of cell orientation on the performance of passive direct methanol fuel cells, Journal of Power Sources doi:10.1016/j.jpowsour.2005.07.073.

- [115] O. Gholami, S. J. Imen, M. Shakeri, Effect of non-uniform parallel channel on performance of passive direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (8) (2013) 3395–3400.
- [116] K.-F. Chiu, Y.-R. Chen, H. Lin, W. Ho, PTFE coated Nafion proton conducting membranes for direct methanol fuel cells, *Surface and Coatings Technology* 205 (5) (2010) 1647–1650.
- [117] A. H. Tian, J.-Y. Kim, J. Y. Shi, K. Lee, K. Kim, Surface-modified Nafion membrane by trioctylphosphine-stabilized palladium nanoparticles for DMFC applications, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 70 (8) (2009) 1207–1212.
- [118] W. Lee, H. Kim, T. K. Kim, H. Chang, Nafion based organic/inorganic composite membrane for air-breathing direct methanol fuel cells, *Journal of membrane science* 292 (1-2) (2007) 29–34.
- [119] C. H. Rhee, H. K. Kim, H. Chang, J. S. Lee, Nafion/sulfonated montmorillonite composite: A new concept electrolyte membrane for direct methanol fuel cells, *Chemistry of Materials* 17 (7) (2005) 1691–1697.
- [120] H. Kim, J. Oh, J. Kim, H. Chang, Membrane electrode assembly for passive direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 162 (1) (2006) 497–501.
- [121] C. Arbizzani, A. Donnadio, M. Pica, M. Sganappa, A. Varzi, M. Casciola, M. Mastragostino, Methanol permeability and performance of Nafion–zirconium phosphate composite membranes in active and passive direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (23) (2010) 7751–7756.
- [122] H. Ahmad, S. K. Kamarudin, U. A. Hasran, W. R. W. Daud, A novel hybrid Nafion-PBI-ZP membrane for direct methanol fuel cells, *international journal of hydrogen energy* 36 (22) (2011) 14668–14677.
- [123] H.-C. Chien, L.-D. Tsai, C.-P. Huang, C.-y. Kang, J.-N. Lin, F.-C. Chang, Sulfonated graphene oxide/Nafion composite membranes for high-performance direct methanol fuel cells, *international journal of hydrogen energy* 38 (31) (2013) 13792–13801.
- [124] C.-Y. Yen, C.-H. Lee, Y.-F. Lin, H.-L. Lin, Y.-H. Hsiao, S.-H. Liao, C.-Y. Chuang, C.-C. M. Ma, Sol-gel derived sulfonated-silica/Nafion® composite membrane for direct methanol fuel cell, *Journal of power sources* 173 (1) (2007) 36–44.
- [125] C.-C. M. Ma, Y.-H. Hsiao, Y.-F. Lin, C.-Y. Yen, S.-H. Liao, C.-C. Weng, M.-Y. Yen, M.-C. Hsiao, F.-B. Weng, Effects and properties of various molecular weights of poly (propylene oxide) oligomers/Nafion® acid–base blend membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 185 (2) (2008) 846–852.
- [126] J. Liu, T. Zhao, Z. Liang, R. Chen, Effect of membrane thickness on the performance and efficiency of passive direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* [doi:10.1016/j.jpowsour.2005.03.190](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.190).

- [127] W. Yuan, J. Deng, Z. Zhang, X. Yang, Y. Tang, Study on operational aspects of a passive direct methanol fuel cell incorporating an anodic methanol barrier, *Renewable Energy* 62 (2014) 640–648.
- [128] X. Li, A. Faghri, C. Xu, Water management of the DMFC passively fed with a high-concentration methanol solution, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (16) (2010) 8690–8698.
- [129] H. Zhang, I.-M. Hsing, Flexible graphite-based integrated anode plate for direct methanol fuel cells at high methanol feed concentration, *Journal of power sources* 167 (2) (2007) 450–454.
- [130] W.-J. Kim, H.-G. Choi, Y.-K. Lee, J.-D. Nam, S. M. Cho, C.-H. Chung, Hydrogels in methanol fuel cartridge used as a diffusion-rate-controlling agent suppressing the methanol crossover in passively operated flat-pack type DMFCs, *Journal of power sources* 157 (1) (2006) 193–195.
- [131] W. Yuan, B. Zhou, J. Hu, J. Deng, Z. Zhang, Y. Tang, Passive direct methanol fuel cell using woven carbon fiber fabric as mass transfer control medium, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (5) (2015) 2326–2333.
- [132] M. A. Abdelkareem, T. Yoshitoshi, T. Tsujiguchi, N. Nakagawa, Vertical operation of passive direct methanol fuel cell employing a porous carbon plate, *Journal of Power Sources* 195 (7) (2010) 1821–1828.
- [133] F. Liu, C.-Y. Wang, Water and methanol crossover in direct methanol fuel cells—Effect of anode diffusion media, *Electrochimica Acta* 53 (17) (2008) 5517–5522.
- [134] R. K. Mallick, S. B. Thombre, N. K. Shrivastava, Vapor feed direct methanol fuel cells (DMFCs): A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 56 (2016) 51–74. doi:10.1016/j.rser.2015.11.039.
- [135] W. Yuan, B. Zhou, J. Deng, Y. Tang, Z. Zhang, Z. Li, Overview on the developments of vapor-feed direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy* 39 (12) (2014) 6689–6704. doi:10.1016/j.ijhydene.2014.02.002.
- [136] M. Asteazaran, S. Bengió, W. E. Triaca, A. M. Castro Luna, Methanol tolerant electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Journal of Applied Electrochemistry* 44 (12) (2014) 1271–1278. doi:10.1007/s10800-014-0748-1.
- [137] M. Asteazaran, G. Cespedes, S. Bengió, M. S. Moreno, W. E. Triaca, A. M. Castro Luna, Research on methanol-tolerant catalysts for the oxygen reduction reaction, *Journal of Applied Electrochemistry* 45 (11) (2015) 1187–1193. doi:10.1007/s10800-015-0845-9.
- [138] Y. Tang, F. Gao, S. Yu, Z. Li, Y. Zhao, Surfactant-free synthesis of highly methanol-tolerant, polyhedral Pd-Pt nanocrystallines for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources* 239 (2013) 374–381. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.03.151.
- [139] L. Arroyo-Ramírez, R. G. Raptis, C. R. Cabrera, Electrochemical study of

- methanol tolerant oxygen reduction reaction PdxCoy/C-catalysts from organometallic molecular precursors, *Inorganica Chimica Acta* 468 (2017) 109–118. doi:10.1016/j.ica.2017.06.034.
- [140] K. A. Mauritz, R. B. Moore, State of understanding of Nafion, *Chemical reviews* 104 (10) (2004) 4535–4586.
- [141] A. Gugliuzza, Membrane Swelling, in: E. Drioli, L. Giorno (Eds.), *Encyclopedia of Membranes*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015, pp. 1–2. doi:10.1007/978-3-642-40872-4_720-6.
- [142] Billmeyer, *Textbook of Polymer Science*, Wiley India Pvt. Limited, 2007.
- [143] E. Drioli, L. Giorno, *Encyclopedia of Membranes*, 2016.
- [144] T. Uda, S. M. Haile, Thin-Membrane Solid-Acid Fuel Cell, *Electrochemical and Solid-State Letters* doi:10.1149/1.1883874.
- [145] D. A. Boysen, T. Uda, C. R. I. Chisholm, S. M. Haile, High-Performance Solid Acid Fuel Cells Through Humidity Stabilization doi:10.1126/science.1090920.
- [146] S. M. Haile, D. A. Boysen, C. R. I. Chisholm, R. B. Merie, Solid acids as fuel cell electrolytes doi:10.1038/35073536.
- [147] S. M. Haile, C. R. Chisholm, K. Sasaki, D. A. Boysen, T. Uda, Solid acid proton conductors: From laboratory curiosities to fuel cell electrolytes, *Faraday discussions* 134 (2007) 17–39.
- [148] L. Ge, R. Ran, R. Cai, Z. Shao, Solid-acid fuel cells, *Progress in Chemistry* 20 (2-3) (2008) 405–412.
- [149] J. Lobato, P. Cañizares, M. A. Rodrigo, J. J. Linares, R. López-Vizcaíno, Performance of a Vapor-Fed Polybenzimidazole (PBI)-Based Direct Methanol Fuel Cell, *Energy & Fuels* 22 (5) (2008) 3335–3345. doi:10.1021/ef8001839.
- [150] J. Auimviriyavat, S. Changkhamchom, A. Sirivat, Development of Poly(Ether Ether Ketone) (Peek) with Inorganic Filler for Direct Methanol Fuel Cells (DMFCS), *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (22) (2011) 12527–12533. doi:10.1021/ie2006005.
- [151] L. Li, J. Zhang, Y. Wang, Sulfonated poly(ether ether ketone) membranes for direct methanol fuel cell, *Journal of Membrane Science* doi:10.1016/j.memsci.2003.08.018.
- [152] M. L. Di Vona, A. D’Epifanio, D. Marani, M. Trombetta, E. Traversa, S. Licoccia, SPEEK/PPSU-based organic–inorganic membranes: Proton conducting electrolytes in anhydrous and wet environments, *Journal of membrane science* 279 (1-2) (2006) 186–191.
- [153] M. Higa, K. Hatemura, M. Sugita, S.-i. Maesowa, M. Nishimura, N. Endo, Performance of passive direct methanol fuel cell with poly (vinyl alcohol)-based polymer electrolyte membranes, *international journal of hydrogen energy* 37 (7)

- (2012) 6292–6301.
- [154] F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, A. Stassi, A. S. Aric, V. Antonucci, Investigation of sulfonated polysulfone membranes as electrolyte in a passive-mode direct methanol fuel cell mini-stack, in: *Journal of Power Sources*, 2010. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.11.130.
- [155] C. W. Walker, Proton-conducting polymer membrane comprised of a copolymer of 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid and 2-hydroxyethyl methacrylate, *Journal of Power Sources* doi:10.1016/S0378-7753(02)00236-7.
- [156] S. Zhong, X. Cui, H. Cai, T. Fu, K. Shao, H. Na, Crosslinked SPEEK/AMPS blend membranes with high proton conductivity and low methanol diffusion coefficient for DMFC applications, *Journal of power sources* 168 (1) (2007) 154–161.
- [157] N. Radenahmad, A. Afif, P. I. Petra, S. M. Rahman, S. G. Eriksson, A. K. Azad, Proton-conducting electrolytes for direct methanol and direct urea fuel cells - A state-of-the-art review doi:10.1016/j.rser.2015.12.103.
- [158] Y. Lin, H. Li, C. Liu, W. Xing, X. Ji, Surface-modified Nafion membranes with mesoporous SiO₂ layers via a facile dip-coating approach for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 185 (2) (2008) 904–908.
- [159] M. H. D. Othman, a. F. Ismail, a. Mustafa, Recent Development of Polymer Electrolyte Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Application – A Review, *Malaysian Polym. J.* 5 (2) (2010) 1–36.
- [160] M. Sajgure, B. Kachare, P. Gawhale, S. Waghmare, G. Jagadale, Direct Methanol Fuel Cell: A Review, *International Journal of Current Engineering and Technology INPRESSCO IJCET Special Issue* 6 (6) (2016) 2277–4106.
- [161] A. S. Arico, V. Baglio, V. Antonucci, *Direct Methanol Fuel Cells*, no. 1.0 in *Energy Science, Engineering and Technology*, Nova Science Publishers, Inc., 2010.
- [162] Shripad T. Revankar, Pradip Majumdar, *Fuel Cells: Principles, Design, and Analysis*, CRC Press, 2014.
- [163] Keith B. Oldham, Jan C. Myland, *Fundamentals of Electrochemical Science*, San Diego : Academic Press, c1994., 101.
- [164] D. A. C. Brownson, C. E. Banks, *The Handbook of Graphene Electrochemistry*, Springer, London Heidelberg New York Dordrecht, 2014.
- [165] Wolf Vielstich, Hubert A. Gasteiger, Arnold Lamm, Harumi Yokokawa, *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications*, John Wiley & Sons, 2010.
- [166] Michio Inagaki, Feiyu Kang, *Materials Science and Engineering of Carbon: Characterization*, Elsevier Science & Technology Books, 2016.
- [167] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, John Wiley & Sons, 2006.

- [168] C. G. Zoski, Handbook of Electrochemistry, Elsevier, 2007.
- [169] G. A. Somorjai, Y. Li, Introduction to Surface Chemistry and Catalysis, John Wiley & Sons, 2010.
- [170] N. M. Markovic, P. N. Ross Jr., Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, Surface Science Reports [doi:10.1016/S0167-5729\(01\)00022-X](#).
- [171] V. R. Stamenkovic, B. Fowler, B. S. Mun, G. Wang, P. N. Ross, C. A. Lucas, N. M. Markovic, Improved oxygen reduction activity on Pt₃Ni(111) via increased surface site availability [doi:10.1126/science.1135941](#).
- [172] N. Tian, Z. Y. Zhou, S. G. Sun, Platinum metal catalysts of high-index surfaces: From single-crystal planes to electrochemically shape-controlled nanoparticles, Journal of Physical Chemistry C [doi:10.1021/jp804051e](#).
- [173] M. Arenz, V. Stamenkovic, T. J. Schmidt, K. Wandelt, P. N. Ross, N. M. Markovic, The electro-oxidation of formic acid on Pt-Pd single crystal bimetallic surfaces, Physical Chemistry Chemical Physics [doi:10.1039/b306307k](#).
- [174] K. J. J. Mayrhofer, V. Juhart, K. Hartl, M. Hanzlik, M. Arenz, Adsorbate-Induced Surface Segregation for Core-Shell Nanocatalysts, Angewandte Chemie International Edition 48 (19) 3529–3531. [doi:10.1002/anie.200806209](#).
- [175] G. A. Somorjai, F. Tao, J. Y. Park, The nanoscience revolution: Merging of colloid science, catalysis and nanoelectronics, Topics in Catalysis [doi:10.1007/s11244-007-9028-1](#).
- [176] E. Antolini, Formation of carbon-supported PtM alloys for low temperature fuel cells: A review [doi:10.1016/S0254-0584\(02\)00389-9](#).
- [177] T. R. Ralph, M. P. Hogarth, Catalysis for low temperature fuel cells - Part I : The Cathode Challenges, Platinum Metals Review.
- [178] R. Borup, J. Meyers, B. Pivovar, Y. S. Kim, R. Mukundan, N. Garland, D. Myers, M. Wilson, F. Garzon, D. Wood, P. Zelenay, K. More, K. Stroh, T. Zawodzinski, J. Boncella, J. E. McGrath, M. Inaba, K. Miyatake, M. Hori, K. Ota, Z. Ogumi, S. Miyata, A. Nishikata, Z. Siroma, Y. Uchimoto, K. Yasuda, K.-i. Kimijima, N. Iwashita, Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability and Degradation, Chemical Reviews 107 (10) (2007) 3904–3951. [arXiv:1011.1669v3](#), [doi:10.1021/cr050182l](#).
- [179] X. Zhang, K.-Y. Chan, Water-in-Oil Microemulsion Synthesis of Platinum-Ruthenium Nanoparticles, Their Characterization and Electrocatalytic Properties, Chemistry of Materials 15 (2) (2003) 451–459. [doi:10.1021/cm0203868](#).
- [180] M. K. Debe, A. K. Schmoeckel, G. D. Vernstrom, R. Atanasoski, High voltage stability of nanostructured thin film catalysts for PEM fuel cells, Journal of Power Sources [doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.033](#).
- [181] X. M. Van, J. Ni, M. Robbins, H. J. Park, W. Zhao, J. M. White, Silver nanoparticles synthesized by vapor deposition onto an ice matrix, Journal of Nanoparticle Research [doi:10.1023/A:1022884127552](#).

- [182] T. Sasaki, N. Koshizaki, S. Terauchi, H. Umehara, Y. Matsumoto, M. Koinuma, Preparation of Pt/TiO₂ nanocomposite films using co-sputtering method, *Nanostructured materials* 8 (8) (1997) 1077–1083.
- [183] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*, John Wiley & Sons, 2008.
- [184] T. S. Ahmadi, Z. L. Wang, T. C. Green, A. Henglein, M. A. El-Sayed, Shape-Controlled Synthesis of Colloidal Platinum Nanoparticles [doi:10.1126/science.272.5270.1924](https://doi.org/10.1126/science.272.5270.1924).
- [185] N. Toshima, T. Yonezawa, Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications, *New Journal of Chemistry* [doi:10.1039/a805753b](https://doi.org/10.1039/a805753b).
- [186] R. M. Crooks, M. Zhao, L. Sun, V. Chechik, L. K. Yeung, Dendrimer-Encapsulated Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization, and Applications to Catalysis, *Accounts of Chemical Research* [doi:10.1021/ar000110a](https://doi.org/10.1021/ar000110a).
- [187] C. B. Murray, C. R. Kagan, M. G. Bawendi, Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies, *Annual Review of Materials Science* [doi:10.1146/annurev.matsci.30.1.545](https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.30.1.545).
- [188] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, A. Moser, Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices [doi:10.1126/science.287.5460.1989](https://doi.org/10.1126/science.287.5460.1989).
- [189] H. Bonnemann, R. M. Richards, Nanoscopic metal particles - synthetic methods and potential applications, *Eur. J. Inorg. Chem.* [doi:10.1002/1099-0682\(200109\)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1099-0682(200109)2001:10<2455::AID-EJIC2455>3.0.CO;2-Z).
- [190] N. R. Jana, L. Gearheart, C. J. Murphy, Seed-mediated growth approach for shape-controlled synthesis of spheroidal and rod-like gold nanoparticles using a surfactant template, *Advanced Materials* [doi:10.1002/1521-4095\(200109\)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200109)13:18<1389::AID-ADMA1389>3.0.CO;2-F).
- [191] A. Roucoux, J. Schulz, H. Patin, Reduced transition metal colloids: A novel family of reusable catalysts?, *Chemical Reviews* [doi:10.1021/cr010350j](https://doi.org/10.1021/cr010350j).
- [192] Y. Sun, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles., *Science* (New York, N.Y.) [doi:10.1126/science.1077229](https://doi.org/10.1126/science.1077229).
- [193] C. Wang, Y. Hou, J. Kim, S. Sun, A general strategy for synthesizing FePt nanowires and nanorods, *Angewandte Chemie - International Edition* [doi:10.1002/anie.200702001](https://doi.org/10.1002/anie.200702001).
- [194] S. Alayoglu, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, B. Eichhorn, Ru–Pt core–shell nanoparticles for preferential oxidation of carbon monoxide in hydrogen, *Nature Materials* [doi:10.1038/nmat2156](https://doi.org/10.1038/nmat2156).
- [195] G. A. Somorjai, J. Y. Park, Colloid science of metal nanoparticle catalysts in 2D and 3D structures. Challenges of nucleation, growth, composition, particle shape, size control and their influence on activity and selectivity, in: *Topics in Catalysis*, 2008. [doi:10.1007/s11244-008-9077-0](https://doi.org/10.1007/s11244-008-9077-0).

- [196] C. Wang, H. Daimon, T. Onodera, T. Koda, S. Sun, A general approach to the size- and shape-controlled synthesis of platinum nanoparticles and their catalytic reduction of oxygen, *Angewandte Chemie - International Edition* doi: [10.1002/anie.200800073](https://doi.org/10.1002/anie.200800073).
- [197] J. Chen, B. Lim, E. P. Lee, Y. Xia, Shape-controlled synthesis of platinum nanocrystals for catalytic and electrocatalytic applications doi: [10.1016/j.nantod.2008.09.002](https://doi.org/10.1016/j.nantod.2008.09.002).
- [198] B. Lim, M. Jiang, P. H. Camargo, E. C. Cho, J. Tao, X. Lu, Y. Zhu, Y. Xia, Pd-Pt bimetallic nanodendrites with high activity for oxygen reduction doi: [10.1126/science.1170377](https://doi.org/10.1126/science.1170377).
- [199] X. Xie, Y. Li, Z.-Q. Liu, M. Haruta, W. Shen, Low-temperature oxidation of CO catalysed by Co₃O₄ nanorods doi: [10.1038/nature07877](https://doi.org/10.1038/nature07877).
- [200] J. Goodenough, A. Hamnett, B. Kennedy, R. Manoharan, S. Weeks, Porous carbon anodes for the direct methanol fuel cell—I. The role of the reduction method for carbon supported platinum electrodes, *Electrochimica Acta* 35 (1) (1990) 199–207.
- [201] M. Román-Martínez, D. Cazorla-Amorós, H. Yamashita, S. De Miguel, O. A. Scelza, XAFS study of dried and reduced PtSn/C catalysts: Nature and structure of the catalytically active phase 16 (3) (2000) 1123–1131.
- [202] Y. Takasu, T. Fujiwara, Y. Murakami, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, W. Sugimoto, Effect of Structure of Carbon-Supported PtRu Electrocatalysts on the Electrochemical Oxidation of Methanol, *Journal of The Electrochemical Society* doi: [10.1149/1.1394080](https://doi.org/10.1149/1.1394080).
- [203] D. L. Boxall, G. A. Deluga, E. A. Kenik, W. D. King, C. Lukehart, Rapid synthesis of a Pt₁Ru₁/carbon nanocomposite using microwave irradiation: A DMFC anode catalyst of high relative performance, *Chemistry of materials* 13 (3) (2001) 891–900.
- [204] S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, J. Kwak, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, Ordered nanoporous arrays of carbon supporting high dispersions of platinum nanoparticles doi: [10.1038/35084046](https://doi.org/10.1038/35084046).
- [205] A. Dickinson, L. Carrette, J. Collins, K. Friedrich, U. Stimming, Preparation of a Pt-Ru/C catalyst from carbonyl complexes for fuel cell applications, *Electrochimica Acta* 47 (22-23) (2002) 3733–3739.
- [206] N. Fujiwara, K. Yasuda, T. Ioroi, Z. Siroma, Y. Miyazaki, Preparation of platinum-ruthenium onto solid polymer electrolyte membrane and the application to a DMFC anode, *Electrochimica Acta* doi: [10.1016/S0013-4686\(02\)00414-0](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00414-0).
- [207] A. Pozio, R. Silva, M. De Francesco, F. Cardellini, L. Giorgi, A novel route to prepare stable Pt-Ru/C electrocatalysts for polymer electrolyte fuel cells, *Electrochimica Acta* 48 (11) (2003) 1627–1634.

- [208] E. S. Steigerwalt, G. A. Deluga, C. Lukehart, Pt-Ru/carbon fiber nanocomposites: Synthesis, characterization, and performance as anode catalysts of direct methanol fuel cells. A search for exceptional performance, *The Journal of Physical Chemistry B* 106 (4) (2002) 760–766.
- [209] L. Xiong, a. Kannan, a. Manthiram, Pt–M (M=Fe, Co, Ni and Cu) electrocatalysts synthesized by an aqueous route for proton exchange membrane fuel cells, *Electrochemistry Communications* doi:10.1016/S1388-2481(02)00485-X.
- [210] T. Kawaguchi, W. Sugimoto, Y. Murakami, Y. Takasu, Temperature dependence of the oxidation of carbon monoxide on carbon supported Pt, Ru, and PtRu, *Electrochemistry Communications* doi:10.1016/j.elecom.2003.03.001.
- [211] W. H. Lizcano-Valbuena, D. C. De Azevedo, E. R. Gonzalez, Supported metal nanoparticles as electrocatalysts for low-temperature fuel cells, in: *Electrochimica Acta*, 2004. doi:10.1016/j.electacta.2003.06.004.
- [212] F. Vigier, C. Coutanceau, A. Perrard, E. M. Belgsir, C. Lamy, Development of anode catalysts for a direct ethanol fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry* doi:10.1023/B:JACH.0000016629.98535.ad.
- [213] W. Li, G. Sun, Y. Yan, X. Qin, et al., Supported noble metal electrocatalysts in low temperature fuel cells.
- [214] Z. Cui, C. Liu, J. Liao, W. Xing, Highly active PtRu catalysts supported on carbon nanotubes prepared by modified impregnation method for methanol electrooxidation, *Electrochimica Acta* doi:10.1016/j.electacta.2008.05.003.
- [215] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, Y. Xu, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, Controlling the catalytic activity of platinum-monolayer electrocatalysts for oxygen reduction with different substrates, *Angewandte Chemie - International Edition* doi:10.1002/anie.200462335.
- [216] S. Malhotra, B. L. V. Prasad, J. Fraxedas, *Molecular Materials: Preparation, Characterization, and Applications*, CRC Press, 2017.
- [217] N. Muthuswamy, J. L. G. De La Fuente, D. T. Tran, J. Walmsley, M. Tsypkin, S. Raaen, S. Sunde, M. Rønning, D. Chen, Ru@Pt core-shell nanoparticles for methanol fuel cell catalyst: Control and effects of shell composition, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (36) (2013) 16631–16641. doi:10.1016/j.ijhydene.2013.02.056.
- [218] D. Larcher, R. Patrice, Preparation of Metallic Powders and Alloys in Polyol Media: A Thermodynamic Approach, *Journal of Solid State Chemistry* 154 (2) (2000) 405–411. doi:10.1006/jssc.2000.8802.
- [219] C. O. Kappe, D. Dallinger, S. S. Murphree, *Practical Microwave Synthesis for Organic Chemists*, John Wiley & Sons, 2008.
- [220] N. Gupta, MICROWAVE-ASSISTED SYNTHESIS: REVIEW OF RECENT DEVELOPMENTS.

- [221] C. O. Kappe, D. Dallinger, The impact of microwave synthesis on drug discovery [arXiv:1011.1669v3](#), [doi:10.1038/nrd1926](#).
- [222] M. B. Gawande, S. N. Shelke, R. Zboril, R. S. Varma, Microwave-assisted chemistry: Synthetic applications for rapid assembly of nanomaterials and organics, *Accounts of chemical research* 47 (4) (2014) 1338–1348.
- [223] K. Shinoda, S. Friberg, Microemulsions: Colloidal aspects, *Advances in Colloid and Interface Science* [doi:10.1016/0001-8686\(75\)85006-8](#).
- [224] A. S. Bommarius, J. F. Holzwarth, D. I. Wang, T. A. Hatton, Coalescence and solubilize exchange in a cationic four-component reversed micellar system, *Journal of Physical Chemistry* [doi:10.1021/j100381a051](#).
- [225] J. Wang, L. S. Ee, S. C. Ng, C. H. Chew, L. M. Gan, Reduced crystallization temperature in a microemulsion-derived zirconia precursor, *Materials Letters* [doi:10.1016/S0167-577X\(96\)00181-4](#).
- [226] M.-L. Wu, D.-H. Chen, T.-C. Huang, Preparation of Au/Pt bimetallic nanoparticles in water-in-oil microemulsions, *Chemistry of materials* 13 (2) (2001) 599–606.
- [227] Z. Liu, J. Y. Lee, M. Han, W. Chen, L. M. Gan, Synthesis and characterization of PtRu/C catalysts from microemulsions and emulsions, *Journal of Materials Chemistry* 12 (8) (2002) 2453–2458.
- [228] S. Rojas, F. J. García-García, S. Järas, M. V. Martínez-Huerta, J. L. G. Fierro, M. Boutonnet, Preparation of carbon supported Pt and PtRu nanoparticles from microemulsion: Electrocatalysts for fuel cell applications [doi:10.1016/j.apcata.2005.02.005](#).
- [229] L. Xiong, A. Manthiram, Catalytic activity of Pt-Ru alloys synthesized by a microemulsion method in direct methanol fuel cells, *Solid State Ionics* [doi:10.1016/j.ssi.2004.08.005](#).
- [230] C. Coutanceau, S. Baranton, T. W. Napporn, Platinum Fuel Cell Nanoparticle Syntheses : Effect on Morphology , Structure and Electrocatalytic Behavior, in: *The Delivery of Nanoparticles*, 2012, pp. 403–430. [doi:10.5772/2647](#).
- [231] D. L. Lu, K. I. Tanaka, Cu + Au alloy particles formed in the underpotential deposition region of copper in acid solutions, *Journal of Electroanalytical Chemistry* [doi:10.1016/S0022-0728\(97\)00074-0](#).
- [232] C. Coutanceau, M. J. Croissant, T. Napporn, C. Lamy, Electrocatalytic reduction of dioxygen at platinum particles dispersed in a polyaniline film, *Electrochimica Acta* [doi:10.1016/S0013-4686\(00\)00641-1](#).
- [233] A. A. Mikhaylova, O. A. Khazova, V. S. Bagotzky, Electrocatalytic and adsorption properties of platinum microparticles electrodeposited onto glassy carbon and into Nafion films, *Journal of Electroanalytical Chemistry* [doi:10.1016/S0022-0728\(99\)00464-7](#).

- [234] A. Lima, C. Coutanceau, J. M. Léger, C. Lamy, Investigation of ternary catalysts for methanol electrooxidation, *Journal of Applied Electrochemistry* doi: 10.1023/A:1017578918569.
- [235] F. Gloaguen, J. M. Léger, C. Lamy, A. Marmann, U. Stimming, R. Vogel, Platinum electrodeposition on graphite: Electrochemical study and STM imaging, *Electrochimica Acta* doi:10.1016/S0013-4686(98)00332-6.
- [236] S. D. Thompson, L. R. Jordan, M. Forsyth, Platinum electrodeposition for polymer electrolyte membrane fuel cells, *Electrochimica Acta* doi:10.1016/S0013-4686(00)00767-2.
- [237] A. C. Chialvo, W. E. Triaca, A. J. Arvia, Changes in the electrochemical response of noble metals produced by square-wave potential perturbations. A new technique for the preparation of reproducible electrode surfaces of interest in electrocatalysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* doi: 10.1016/S0022-0728(83)80114-4.
- [238] K. H. Choi, H. S. Kim, T. H. Lee, Electrode fabrication for proton exchange membrane fuel cells by pulse electrodeposition, *Journal of Power Sources* doi: 10.1016/S0378-7753(98)00116-5.
- [239] F. G. Thomas, G. Henze, *Introduction to Voltammetric Analysis: Theory and Practice*, Csiro Publishing, 2001.
- [240] Wei Xing, Geping Yin, Jiujun Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier, 2014.
- [241] Jiujun Zhang, Hansan Liu, *Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells: From Fundamentals to Applications*, John Wiley & Sons, 2009.
- [242] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, 1962.
- [243] S.-I. Pyun, H.-C. Shin, J.-W. Lee, J.-Y. Go, *Electrochemistry of Insertion Materials for Hydrogen and Lithium*, Springer Science & Business Media, 2012.
- [244] A. d Pozio, M. De Francesco, A. Cemmi, F. Cardellini, L. Giorgi, Comparison of high surface Pt/C catalysts by cyclic voltammetry, *Journal of power sources* 105 (1) (2002) 13–19.
- [245] M. Watt-Smith, J. Friedrich, S. Rigby, T. Ralph, F. Walsh, Determination of the electrochemically active surface area of Pt/C PEM fuel cell electrodes using different adsorbates, *Journal of Physics D: Applied Physics* 41 (17) (2008) 174004.
- [246] V. Bagotzky, Y. B. Vassilyev, Mechanism of electro-oxidation of methanol on the platinum electrode, *Electrochimica Acta* 12 (9) (1967) 1323–1343.
- [247] T. Biegler, D. Rand, R. Woods, Limiting oxygen coverage on platinized platinum; relevance to determination of real platinum area by hydrogen adsorption, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 29 (2) (1971) 269–277.
- [248] R. Woods, Hydrogen adsorption on platinum, iridium and rhodium electrodes

- at reduced temperatures and the determination of real surface area, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 49 (2) (1974) 217–226.
- [249] G. Tamizhmani, J. Dodelet, D. Guay, Crystallite Size Effects of Carbon-Supported Platinum on Oxygen Reduction in Liquid Acids, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (1) (1996) 18–23.
- [250] E. Antolini, L. Giorgi, A. Pozio, E. Passalacqua, Influence of Nafion loading in the catalyst layer of gas-diffusion electrodes for PEFC, *Journal of Power Sources* 77 (2) (1999) 136–142.
- [251] T. Schmidt, H. Gasteiger, G. Stäb, P. Urban, D. Kolb, R. Behm, Characterization of high-surface-area electrocatalysts using a rotating disk electrode configuration, *Journal of The Electrochemical Society* 145 (7) (1998) 2354–2358.
- [252] E. Ticianelli, J. Beery, S. Srinivasan, Dependence of performance of solid polymer electrolyte fuel cells with low platinum loading on morphologic characteristics of the electrodes, *Journal of applied electrochemistry* 21 (7) (1991) 597–605.
- [253] T. Vidaković, M. Christov, K. Sundmacher, The use of CO stripping for in situ fuel cell catalyst characterization, *Electrochimica Acta* 52 (18) (2007) 5606–5613.
- [254] T. Nagel, N. Bogolowski, H. Baltruschat, Towards a determination of the active surface area of polycrystalline and nanoparticle electrodes by Cu upd and CO oxidation, *Journal of applied electrochemistry* 36 (11) (2006) 1297–1306.
- [255] Z. Jusys, J. Kaiser, R. J. Behm, Composition and activity of high surface area PtRu catalysts towards adsorbed CO and methanol electrooxidation—: A DEMS study, *Electrochimica Acta* 47 (22-23) (2002) 3693–3706.
- [256] T. Schmidt, M. Noeske, H. A. Gasteiger, R. Behm, P. Britz, W. Brijoux, H. Bönemann, Electrocatalytic activity of PtRu alloy colloids for CO and CO/H₂ electrooxidation: Stripping voltammetry and rotating disk measurements, *J Langmuir* 13 (10) (1997) 2591–2595.
- [257] H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross, E. J. Cairns, Temperature-Dependent Methanol Electro-Oxidation on Well-Characterized Pt-Ru Alloys, *Journal of the Electrochemical Society* 141 (7) (1994) 1795–1803.
- [258] I. Paseka, Adsorption of CO on Ru and Pt blacks and catalysts and the possibility of its utilization for the determination of the ruthenium-free surface, *Journal of Solid State Electrochemistry* 11 (1) (2007) 52–58.
- [259] E. Gileadi, *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*, Capstone, 1993.
- [260] M. Lukaszewski, M. Soszko, A. Czerwiński, Electrochemical methods of real surface area determination of noble metal electrodes - an overview, *International Journal of Electrochemical Science* 11 (6) (2016) 4442–4469. doi:10.20964/2016.06.71.

- [261] P. van der Heide, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy: An Introduction to Principles and Practices*, John Wiley & Sons, 2011.
- [262] G. Huebschen, I. Altpeter, R. Tschuncky, H.-G. Herrmann, *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, Woodhead Publishing, 2016.
- [263] J. M. Wagner, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*, Nova Science Publishers, 2011.
- [264] IUPAC Compendium of Chemical Terminology: The Gold Book, International Union of Pure and Applied Chemistry, 2006.
- [265] A. Hamnett, Mechanism and electrocatalysis in the direct methanol fuel cell, *Catalysis today* 38 (4) (1997) 445–457.
- [266] D. Cao, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, S. A. Wasileski, M. Neurock, Mechanisms of methanol decomposition on platinum: A combined experimental and ab initio approach, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (23) (2005) 11622–11633.
- [267] J. Kua, W. A. Goddard, Oxidation of methanol on 2nd and 3rd row group VIII transition metals (Pt, Ir, Os, Pd, Rh, and Ru): Application to direct methanol fuel cells, *Journal of the American Chemical Society* 121 (47) (1999) 10928–10941.
- [268] V. Bagotzky, Y. B. Vassiliev, O. Khazova, Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 81 (2) (1977) 229–238.
- [269] Y. X. Chen, A. Miki, S. Ye, H. Sakai, M. Osawa, Formate, an active intermediate for direct oxidation of methanol on Pt electrode, *Journal of the American Chemical Society* 125 (13) (2003) 3680–3681.
- [270] N. Marković, P. Ross Jr, Surface science studies of model fuel cell electrocatalysts, *Surface Science Reports* 45 (4-6) (2002) 117–229.
- [271] P. Ferrin, A. U. Nilekar, J. Greeley, M. Mavrikakis, J. Rossmeisl, Reactivity descriptors for direct methanol fuel cell anode catalysts, *Surface Science* 602 (21) (2008) 3424–3431. doi:10.1016/j.susc.2008.08.011.
- [272] A. A. Gokhale, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, On the mechanism of low-temperature water gas shift reaction on copper, *Journal of the American Chemical Society* 130 (4) (2008) 1402–1414.
- [273] C. Ovesen, B. Clausen, B. Hammershøi, G. Steffensen, T. Askgaard, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, P. Rasmussen, P. Stoltze, P. Taylor, A microkinetic analysis of the water–gas shift reaction under industrial conditions, *Journal of catalysis* 158 (1) (1996) 170–180.
- [274] N. Schumacher, A. Boisen, S. Dahl, A. A. Gokhale, S. Kandoi, L. C. Grabow, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, I. Chorkendorff, Trends in low-temperature water–gas shift reactivity on transition metals, *Journal of Catalysis* 229 (2)

- (2005) 265–275.
- [275] L. C. Grabow, A. A. Gokhale, S. T. Evans, J. A. Dumesic, M. Mavrikakis, Mechanism of the water gas shift reaction on Pt: First principles, experiments, and microkinetic modeling, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (12) (2008) 4608–4617.
- [276] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J. M. Léger, Recent advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources* 105 (2) (2002) 283–296. doi:10.1016/S0378-7753(01)00954-5.
- [277] M. Watanabe, S. Motoo, Electrocatalysis by ad-atoms: Part III. Enhancement of the oxidation of carbon monoxide on platinum by ruthenium ad-atoms, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 60 (3) (1975) 275–283.
- [278] J. O. Bockris, B. E. Conway, R. E. White, *Modern Aspects of Electrochemistry*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [279] E. M. Belgsir, H. Huser, J.-M. Leger, C. Lamy, A kinetic analysis of the oxidation of methanol at platinum-based electrodes by quantitative determination of the reaction products using liquid chromatography, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 225 (1-2) (1987) 281–286.
- [280] N.-H. Li, S.-G. Sun, S.-P. Chen, Studies on the role of oxidation states of the platinum surface in electrocatalytic oxidation of small primary alcohols, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 430 (1-2) (1997) 57–67. doi:10.1016/S0022-0728(97)00094-6.
- [281] B. J. Kennedy, A. Hamnett, Oxide formation and reactivity for methanol oxidation on platinised carbon anodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* doi:10.1016/0022-0728(90)87395-Z.
- [282] H. Bönnemann, P. Britz, W. Vogel, Structure and Chemical Composition of a Surfactant-Stabilized Pt 3 Sn Alloy Colloid 14 (23) (1998) 6654–6657. doi:10.1021/1a980459v.
- [283] M. Götz, H. Wendt, Binary and ternary anode catalyst formulations including the elements W, Sn and Mo for PEMFCs operated on methanol or reformate gas, *Electrochimica Acta* 43 (24) (1998) 3637–3644. doi:10.1016/S0013-4686(98)00121-2.
- [284] V. Bagotzky, Y. Vassiliev, O. Khazova, Generalized scheme of chemisorption, electrooxidation and electroreduction of simple organic compounds on platinum group metals, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 81 (2) (1977) 229–238. doi:10.1016/S0022-0728(77)80019-3.
- [285] S. Jones, K. Tedsree, M. Sawangphruk, J. S. Foord, J. Fisher, D. Thompsett, S. C. E. Tsang, Promotion of Direct Methanol Electro-oxidation by Ru Terraces on Pt by using a Reversed Spillover Mechanism 2 (9) (2010) 1089–1095. doi:10.1002/cctc.201000106.
- [286] C. Lamy, A. Lima, V. LeRhun, F. Delime, C. Coutanceau, J. M. Léger, Recent

- advances in the development of direct alcohol fuel cells (DAFC), *Journal of Power Sources* 105 (2) (2002) 283–296. doi:10.1016/S0378-7753(01)00954-5.
- [287] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 155 (2) (2006) 95–110. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.030.
- [288] E. Reddington, A. Sapienza, B. Gurau, R. Viswanathan, S. Sarangapani, E. S. Smotkin, T. E. Mallouk, Combinatorial electrochemistry: A highly parallel, optical screening method for discovery of better electrocatalysts 280 (5370) (1998) 1735–1737.
- [289] B. Gurau, R. Viswanathan, R. Liu, T. J. Lafrenz, K. L. Ley, E. Smotkin, E. Reddington, A. Sapienza, B. C. Chan, T. E. Mallouk, et al., Structural and electrochemical characterization of binary, ternary, and quaternary platinum alloy catalysts for methanol electro-oxidation, *The Journal of Physical Chemistry B* 102 (49) (1998) 9997–10003.
- [290] J. F. Whitacre, T. Valdez, S. Narayanan, Investigation of direct methanol fuel cell electrocatalysts using a robust combinatorial technique, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (9) (2005) A1780–A1789.
- [291] M. K. Jeon, J. S. Cooper, P. J. McGinn, Methanol electro-oxidation by a ternary Pt–Ru–Cu catalyst identified by a combinatorial approach, *Journal of Power Sources* 185 (2) (2008) 913–916.
- [292] Y.-H. Chu, S.-W. Ahn, D.-Y. Kim, H.-J. Kim, Y.-G. Shul, H. Han, Combinatorial investigation of Pt–Ru–M as anode electrocatalyst for direct methanol fuel cell, *Catalysis today* 111 (3-4) (2006) 176–181.
- [293] R. Jiang, D. Chu, A combinatorial approach toward electrochemical analysis, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 527 (1-2) (2002) 137–142.
- [294] W. H. Lizcano-Valbuena, V. A. Paganin, E. R. Gonzalez, Methanol electro-oxidation on gas diffusion electrodes prepared with Pt–Ru/C catalysts, *Electrochimica Acta* 47 (22-23) (2002) 3715–3722.
- [295] S. Wasmus, A. Küver, Methanol oxidation and direct methanol fuel cells: A selective review1, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 461 (1-2) (1999) 14–31.
- [296] H. Liu, C. Song, L. Zhang, J. Zhang, H. Wang, D. P. Wilkinson, A review of anode catalysis in the direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 155 (2) (2006) 95–110. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.030.
- [297] P. Ochal, J. L. G. de la Fuente, M. Tsyppkin, F. Seland, S. Sunde, N. Muthuswamy, M. Rønning, D. Chen, S. Garcia, S. Alayoglu, et al., CO stripping as an electrochemical tool for characterization of Ru@ Pt core-shell catalysts, *Journal of electroanalytical chemistry* 655 (2) (2011) 140–146.
- [298] O. Sahin, H. Kivrak, A comparative study of electrochemical methods on Pt–Ru DMFC anode catalysts: The effect of Ru addition, *international journal of hydrogen energy* 38 (2) (2013) 901–909.

- [299] T. Page, R. Johnson, J. Hormes, S. Noding, B. Rambabu, A study of methanol electro-oxidation reactions in carbon membrane electrodes and structural properties of Pt alloy electro-catalysts by EXAFS, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 485 (1) (2000) 34–41.
- [300] E. Antolini, J. R. Salgado, E. R. Gonzalez, The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals: The case of Pt–Co and–Ni alloy electrocatalysts for DMFCs: A short review, *Applied Catalysis B: Environmental* 63 (1-2) (2006) 137–149.
- [301] M. K. Jeon, P. J. McGinn, Composition dependence of ternary Pt–Ni–Cr catalyst activity for the methanol electro-oxidation reaction, *Journal of Power Sources* 194 (2) (2009) 737–745.
- [302] Andrzej Wieckowski, Jens Norskov, *Fuel Cell Science: Theory, Fundamentals, and Biocatalysis*, no. 2.0 in *Electrocatalysis and Electrochemistry*, John Wiley & Sons, 2010.
- [303] L. Zhang, J. Zhang, D. P. Wilkinson, H. Wang, Progress in preparation of non-noble electrocatalysts for PEM fuel cell reactions, *Journal of Power Sources* 156 (2) (2006) 171–182.
- [304] A. Serov, C. Kwak, Review of non-platinum anode catalysts for DMFC and PEMFC application, *Applied Catalysis B: Environmental* 90 (3-4) (2009) 313–320.
- [305] S. Izhar, M. Nagai, Cobalt molybdenum carbides as anode electrocatalyst for proton exchange membrane fuel cell, *Journal of Power Sources* 182 (1) (2008) 52–60.
- [306] J.-H. Liu, C.-B. Yu, Y.-J. Wang, W. Xing, T.-H. Lu, Y.-Q. Zhou, Studies on electrocatalytic performance of titanium oxide electrode modified with Pt toward oxidation of CO, *CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES-CHINESE EDITION* 24 (12) (2003) 2267–2269.
- [307] J. S. Rebello, P. V. Samant, J. L. Figueiredo, J. B. Fernandes, Enhanced electrocatalytic activity of carbon-supported MnO_x/Ru catalysts for methanol oxidation in fuel cells, *Journal of power sources* 153 (1) (2006) 36–40.
- [308] N. M. Sánchez-Padilla, S. M. Montemayor, L. A. Torres, F. J. Rodríguez Varela, Fast synthesis and electrocatalytic activity of M@Pt (M = Ru, Fe₃O₄, Pd) core-shell nanostructures for the oxidation of ethanol and methanol, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (28) (2013) 12681–12688. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.11.026.
- [309] N. V. Long, M. Ohtaki, T. D. Hien, J. Randy, M. Nogami, A comparative study of Pt and Pt–Pd core-shell nanocatalysts, *Electrochimica Acta* 56 (25) (2011) 9133–9143. doi:10.1016/j.electacta.2011.07.090.
- [310] I. Spanos, J. J. Kirkensgaard, K. Mortensen, M. Arenz, Investigating the activity enhancement on Pt_xCo_{1-x} alloys induced by a combined strain and ligand effect, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 908–914. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.023.

- [311] M. Huang, Y. Jiang, C. Jin, J. Ren, Z. Zhou, L. Guan, Pt–Cu alloy with high density of surface Pt defects for efficient catalysis of breaking C–C bond in ethanol, *Electrochimica Acta* 125 (2014) 29–37. doi:10.1016/j.electacta.2014.01.085.
- [312] Y.-X. Wang, H.-J. Zhou, P.-C. Sun, T.-H. Chen, Exceptional methanol electro-oxidation activity by bimetallic concave and dendritic Pt–Cu nanocrystals catalysts, *Journal of Power Sources* 245 (2014) 663–670. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.07.015.
- [313] J. F. Moulder, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*, Physical Electronics, 1995.
- [314] U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: A thin-film rotating ring-disk electrode study, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 495 (2) (2001) 134–145. doi:10.1016/S0022-0728(00)00407-1.
- [315] Andrzej Wieckowski, Marc Koper, *Fuel Cell Catalysis: A Surface Science Approach*, no. 3.0 in *Electrocatalysis and Electrochemistry*, Wiley, 2009.
- [316] H. J. Chun, D. B. Kim, D. H. Lim, W. D. Lee, H. I. Lee, A synthesis of CO-tolerant Nb₂O₅-promoted Pt/C catalyst for direct methanol fuel cell; Its physical and electrochemical characterization, *Renewable Energy* 35 (12) (2010) 6399–6408. doi:10.1016/j.ijhydene.2010.03.061.
- [317] K. Wang, H. Gasteiger, N. Markovic, P. Ross Jr, On the reaction pathway for methanol and carbon monoxide electrooxidation on Pt–Sn alloy versus Pt–Ru alloy surfaces, *Electrochimica Acta* 41 (16) (1996) 2587–2593.
- [318] H. Angerstein-Kozłowska, B. Conway, W. Sharp, The real condition of electrochemically oxidized platinum surfaces: Part I. Resolution of component processes, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* 43 (1) (1973) 9–36.
- [319] M. Šs-Huković, R. Babić, J. Piljac, Kinetics and electrocatalysis of methanol oxidation on electrodeposited Pt and Pt₇₀Ru₃₀ catalysts, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 7 (2004) 179–190.
- [320] R. Mancharan, J. B. Goodenough, Methanol oxidation in acid on ordered NiTi, *Journal of Materials Chemistry* 2 (8) (1992) 875–887.
- [321] T. Y. Chen, T. L. Lin, T. J. M. Luo, Y. Choi, J. F. Lee, Effects of Pt shell thicknesses on the atomic structure of Ru–Pt core-shell nanoparticles for methanol electrooxidation applications 11 (11) (2010) 2383–2392. doi:10.1002/cphc.200901006.
- [322] M. Watanabe, M. Uchida, S. Motoo, Preparation of highly dispersed Pt+ Ru alloy clusters and the activity for the electrooxidation of methanol, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry* 229 (1-2) (1987) 395–406.

- [323] D. Y. Chung, K. J. Lee, Y. E. Sung, Methanol electro-oxidation on the Pt surface: Revisiting the cyclic voltammetry interpretation, *Journal of Physical Chemistry C* 120 (17) (2016) 9028–9035. doi:10.1021/acs.jpcc.5b12303.
- [324] A. M. Hofstead-Duffy, D.-J. Chen, S.-G. Sun, Y. J. Tong, Origin of the current peak of negative scan in the cyclic voltammetry of methanol electro-oxidation on Pt-based electrocatalysts: A revisit to the current ratio criterion, *Journal of Materials Chemistry* 22 (11) (2012) 5205. doi:10.1039/c2jm15426a.
- [325] S.-y. Huang, C.-m. Chang, K.-w. Wang, C.-t. Yeh, Promotion of Platinum-Ruthenium Catalyst for Electrooxidation of Methanol by Crystalline Ruthenium Dioxide 8 (12) (2007) 1774–1777.
- [326] H. Laborde, J. Leger, C. Lamy, Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes Part II: Platinum-ruthenium in polyaniline, *Journal of applied electrochemistry* 24 (10) (1994) 1019–1027.
- [327] Y. Wang, G. Wang, G. Li, B. Huang, J. Pan, Q. Liu, J. Han, L. Xiao, J. Lu, L. Zhuang, Pt–Ru catalyzed hydrogen oxidation in alkaline media: Oxophilic effect or electronic effect?, *Energy & Environmental Science* 8 (1) (2015) 177–181. doi:10.1039/C4EE02564D.
- [328] K. J. J. Mayrhofer, B. B. Blizanac, M. Arenz, V. R. Stamenkovic, P. N. Ross, N. M. Markovic, The Impact of Geometric and Surface Electronic Properties of Pt-Catalysts on the Particle Size Effect in Electrocatalysis, *The Journal of Physical Chemistry B* 109 (30) (2005) 14433–14440. doi:10.1021/jp051735z.
- [329] T. Iwasita, Electrocatalysis of methanol oxidation, *Electrochimica Acta* 47 (22–23) (2002) 3663–3674. doi:10.1016/S0013-4686(02)00336-5.
- [330] L. L. Bella, The Oxygen Elements: Oxygen, Sulfur, Selenium, Tellurium, Polonium, Understanding the Elements of the Periodic Table, Rosen Central, 2010.
- [331] C. Klein, A. R. Philpotts, Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology, Earth Materials: Introduction to Mineralogy and Petrology, Cambridge University Press, 2013.
- [332] F. A. Bettelheim, W. H. Brown, M. K. Campbell, S. O. Farrell, O. Torres, Introduction to General, Organic and Biochemistry, Cengage Learning, 2015.
- [333] Q. Ge, P. Hu, D. A. King, M. H. Lee, J. A. White, M. C. Payne, Site symmetry dependence of repulsive interactions between chemisorbed oxygen atoms on Pt100, *Journal of Chemical Physics* 106 (3) (1997) 1210–1215. doi:10.1063/1.473217.
- [334] E. Yeager, Dioxygen electrocatalysis: Mechanisms in relation to catalyst structure, *Journal of Molecular Catalysis* 38 (1) (1986) 5–25. doi:10.1016/0304-5102(86)87045-6.
- [335] V. P. Zhdanov, B. Kasemo, Kinetics of electrochemical O₂ reduction on Pt, *Electrochemistry Communications* 8 (7) (2006) 1132–1136.

- [336] J. K. Nørskov, J. Rossmeisl, A. Logadottir, L. Lindqvist, J. R. Kitchin, T. Bligaard, H. Jónsson, Origin of the overpotential for oxygen reduction at a fuel-cell cathode, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (46) (2004) 17886–17892. doi:10.1021/jp047349j.
- [337] J. P. Hoare, *The Electrochemistry of Oxygen*, Interscience Publishers, 1968.
- [338] S. Gupta, D. Tryk, S. Zecevic, W. Aldred, D. Guo, R. Savinell, Methanol-tolerant electrocatalysts for oxygen reduction in a polymer electrolyte membrane fuel cell, *Journal of applied electrochemistry* 28 (7) (1998) 673–682.
- [339] C. W. Bezerra, L. Zhang, H. Liu, K. Lee, A. L. Marques, E. P. Marques, H. Wang, J. Zhang, A review of heat-treatment effects on activity and stability of PEM fuel cell catalysts for oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources* 173 (2) (2007) 891–908.
- [340] S. Vinod Selvaganesh, G. Selvarani, P. Sridhar, S. Pitchumani, A. Shukla, Graphitic Carbon as Durable Cathode-Catalyst Support for PEFCs, *Fuel Cells* 11 (3) (2011) 372–384.
- [341] D. Cameron, S. Cooper, I. Dodgson, B. Harrison, J. Jenkins, Carbons as supports for precious metal catalysts, *Catalysis today* 7 (2) (1990) 113–137.
- [342] E. Antolini, Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts, *Applied Catalysis B: Environmental* 88 (1-2) (2009) 1–24.
- [343] A. Guha, W. Lu, T. A. Zawodzinski Jr, D. A. Schiraldi, Surface-modified carbons as platinum catalyst support for PEM fuel cells, *J Carbon* 45 (7) (2007) 1506–1517.
- [344] E. Auer, A. Freund, J. Pietsch, T. Tacke, Carbons as supports for industrial precious metal catalysts, *Applied Catalysis A: General* 173 (2) (1998) 259–271.
- [345] A. Stassi, C. D’Urso, V. Baglio, A. Di Blasi, V. Antonucci, A. S. Arico, A. M. Castro Luna, A. Bonesi, W. E. Triaca, Electrocatalytic behaviour for oxygen reduction reaction of small nanostructured crystalline bimetallic Pt-M supported catalysts, *Journal of Applied Electrochemistry* doi:10.1007/s10800-006-9197-9.
- [346] E. Antolini, T. Lopes, E. Gonzalez, An overview of platinum-based catalysts as methanol-resistant oxygen reduction materials for direct methanol fuel cells, *Journal of Alloys and Compounds* 461 (1-2) (2008) 253–262.
- [347] N. Marković, T. Schmidt, V. Stamenković, P. Ross, Oxygen reduction reaction on Pt and Pt bimetallic surfaces: A selective review, *Fuel cells* 1 (2) (2001) 105–116.
- [348] Y. Ma, H. Zhang, H. Zhong, T. Xu, H. Jin, X. Geng, High active PtAu/C catalyst with core-shell structure for oxygen reduction reaction, *Catalysis Communications* 11 (5) (2010) 434–437.
- [349] H. M. Chen, R.-S. Liu, M.-Y. Lo, S.-C. Chang, L.-D. Tsai, Y.-M. Peng, J.-F. Lee, Hollow platinum spheres with nano-channels: Synthesis and enhanced

- catalysis for oxygen reduction, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (20) (2008) 7522–7526.
- [350] Z. Peng, J. Wu, H. Yang, Synthesis and oxygen reduction electrocatalytic property of platinum hollow and platinum-on-silver nanoparticles, *Chemistry of Materials* 22 (3) (2009) 1098–1106.
- [351] R. Othman, A. L. Dicks, Z. Zhu, Non precious metal catalysts for the PEM fuel cell cathode, *International journal of hydrogen energy* 37 (1) (2012) 357–372.
- [352] F. Cheng, Y. Su, J. Liang, Z. Tao, J. Chen, MnO₂-based nanostructures as catalysts for electrochemical oxygen reduction in alkaline media, *Chemistry of Materials* 22 (3) (2009) 898–905.
- [353] Q. Liu, J. Jin, J. Zhang, NiCo₂S₄@ graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions, *ACS applied materials & interfaces* 5 (11) (2013) 5002–5008.
- [354] Madhu, C. S. Sharma, R. N. Singh, Investigation of Hydrothermally Synthesized Ruthenium Selenides as Methanol-Tolerant Oxygen Reduction Catalysts 4 (4) (2013) 245–251. doi:10.1007/s12678-013-0141-6.
- [355] S. Pylypenko, S. Mukherjee, T. S. Olson, P. Atanasov, Non-platinum oxygen reduction electrocatalysts based on pyrolyzed transition metal macrocycles, *Electrochimica Acta* 53 (27) (2008) 7875–7883.
- [356] Y. Liang, H. Wang, J. Zhou, Y. Li, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Covalent hybrid of spinel manganese–cobalt oxide and graphene as advanced oxygen reduction electrocatalysts, *Journal of the American Chemical Society* 134 (7) (2012) 3517–3523.
- [357] Y. Liang, Y. Li, H. Wang, J. Zhou, J. Wang, T. Regier, H. Dai, Co₃O₄ nanocrystals on graphene as a synergistic catalyst for oxygen reduction reaction, *Nature materials* 10 (10) (2011) 780.
- [358] R. Singh, et al., Palladium selenides as active methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (16) (2011) 10006–10012.
- [359] C. S. Sharma, R. Awasthi, R. N. Singh, A. S. K. Sinha, Graphene-Manganite-Pd Hybrids as Highly Active and Stable Electrocatalysts for Methanol Oxidation and Oxygen Reduction, *Electrochimica Acta* 136 (2014) 166–175. doi:10.1016/j.electacta.2014.05.084.
- [360] E. Antolini, J. Salgado, L. Santos, G. Garcia, E. Ticianelli, E. Pastor, E. Gonzalez, Carbon supported Pt–Cr alloys as oxygen-reduction catalysts for direct methanol fuel cells, *Journal of Applied Electrochemistry* 36 (3) (2006) 355–362.
- [361] H. Yang, N. Alonso-Vante, C. Lamy, D. L. Akins, High methanol tolerance of carbon-supported Pt–Cr alloy nanoparticle electrocatalysts for oxygen reduction, *Journal of The Electrochemical Society* 152 (4) (2005) A704–A709.

- [362] R. C. Koffi, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, C. Lamy, Synthesis, characterization and electrocatalytic behaviour of non-alloyed PtCr methanol tolerant nanoelectrocatalysts for the oxygen reduction reaction (ORR), *Electrochimica Acta* 50 (20) (2005) 4117–4127.
- [363] H. A. Gasteiger, N. Marković, P. N. Ross Jr, E. J. Cairns, Electro-oxidation of small organic molecules on well-characterized Pt-Ru alloys, *Electrochimica Acta* 39 (11-12) (1994) 1825–1832.
- [364] A. Shukla, R. Raman, N. Choudhury, K. Priolkar, P. Sarode, S. Emura, R. Kumashiro, Carbon-supported Pt–Fe alloy as a methanol-resistant oxygen-reduction catalyst for direct methanol fuel cells, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 563 (2) (2004) 181–190.
- [365] W. Yuan, K. Scott, H. Cheng, Fabrication and evaluation of Pt–Fe alloys as methanol tolerant cathode materials for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 163 (1) (2006) 323–329.
- [366] K. Scott, W. Yuan, H. Cheng, Feasibility of using PtFe alloys as cathodes in direct methanol fuel cells, *Journal of applied electrochemistry* 37 (1) (2007) 21–26.
- [367] A. Fortunelli, A. M. Velasco, A theoretical study of the catalytic properties of Pt/Fe nanoclusters, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 586 (1-3) (2002) 17–27.
- [368] L. Xiong, A. Manthiram, Nanostructured Pt–M/C (M= Fe and Co) catalysts prepared by a microemulsion method for oxygen reduction in proton exchange membrane fuel cells, *Electrochimica Acta* 50 (11) (2005) 2323–2329.
- [369] J. R. C. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez, Carbon supported Pt–Co alloys as methanol-resistant oxygen-reduction electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (4) (2005) 283–290.
- [370] H. Yang, C. Coutanceau, J.-M. Léger, N. Alonso-Vante, et al., Methanol tolerant oxygen reduction on carbon-supported Pt–Ni alloy nanoparticles, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 576 (2) (2005) 305–313.
- [371] J.-F. Drillet, A. Ee, J. Friedemann, R. Kötz, B. Schnyder, V. Schmidt, Oxygen reduction at Pt and Pt₇₀Ni₃₀ in H₂SO₄/CH₃OH solution, *Electrochimica Acta* 47 (12) (2002) 1983–1988.
- [372] J. Zhang, H. Yang, J. Fang, S. Zou, Synthesis and oxygen reduction activity of shape-controlled Pt₃Ni nanopolyhedra, *Nano letters* 10 (2) (2010) 638–644.
- [373] J. Wu, H. Yang, Synthesis and electrocatalytic oxygen reduction properties of truncated octahedral Pt₃Ni nanoparticles, *Nano Research* 4 (1) (2011) 72–82.
- [374] S.-W. Chou, J.-J. Shyue, C.-H. Chien, C.-C. Chen, Y.-Y. Chen, P.-T. Chou, Surfactant-directed synthesis of ternary nanostructures: Nanocubes, polyhedrons, octahedrons, and nanowires of PtNiFe. Their shape-dependent oxygen reduction activity, *Chemistry of Materials* 24 (13) (2012) 2527–2533.

- [375] J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, A. U. Nilekar, M. Mavrikakis, R. R. Adzic, Mixed-metal Pt monolayer electrocatalysts for enhanced oxygen reduction kinetics, *Journal of the American Chemical Society* 127 (36) (2005) 12480–12481.
- [376] A. U. Nilekar, Y. Xu, J. Zhang, M. B. Vukmirovic, K. Sasaki, R. R. Adzic, M. Mavrikakis, Bimetallic and ternary alloys for improved oxygen reduction catalysis, *Topics in Catalysis* 46 (3-4) (2007) 276–284.
- [377] S. Ghosh, R. K. Sahu, C. R. Raj, Pt–Pd alloy nanoparticle-decorated carbon nanotubes: A durable and methanol tolerant oxygen reduction electrocatalyst 23 (38) (2012) 385602.
- [378] J.-G. Oh, H. Kim, Synthesis and characterization of PtN_x/C as methanol-tolerant oxygen reduction electrocatalysts for a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 181 (1) (2008) 74–78.
- [379] A. Seo, J. Lee, K. Han, H. Kim, Performance and stability of Pt-based ternary alloy catalysts for PEMFC, *Electrochimica Acta* 52 (4) (2006) 1603–1611.
- [380] J. Greeley, I. Stephens, A. Bondarenko, T. P. Johansson, H. A. Hansen, T. Jaramillo, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, J. K. Nørskov, Alloys of platinum and early transition metals as oxygen reduction electrocatalysts, *Nature chemistry* 1 (7) (2009) 552.
- [381] M. Escudero-Escribano, A. Verdaguer-Casadevall, P. Malacrida, U. Grønbjerg, B. P. Knudsen, A. K. Jepsen, J. Rossmeisl, I. E. Stephens, I. Chorkendorff, Pt₅Gd as a highly active and stable catalyst for oxygen electroreduction, *Journal of the American Chemical Society* 134 (40) (2012) 16476–16479.
- [382] C. Wang, H. Daimon, S. Sun, Dumbbell-like Pt–Fe₃O₄ nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction, *Nano letters* 9 (4) (2009) 1493–1496.
- [383] T. Masuda, H. Fukumitsu, K. Fugane, H. Togasaki, D. Matsumura, K. Tamura, Y. Nishihata, H. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Mori, et al., Role of Cerium Oxide in the Enhancement of Activity for the Oxygen Reduction Reaction at Pt–CeO_x Nanocomposite Electrocatalyst-An in Situ Electrochemical X-ray Absorption Fine Structure Study, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (18) (2012) 10098–10102.
- [384] F.-D. Kong, S. Zhang, G.-P. Yin, Z.-B. Wang, C.-Y. Du, G.-Y. Chen, N. Zhang, Electrochemical studies of Pt/Ir–IrO₂ electrocatalyst as a bifunctional oxygen electrode, *International journal of hydrogen energy* 37 (1) (2012) 59–67.
- [385] J. Zhang, F. Lima, M. Shao, K. Sasaki, J. Wang, J. Hanson, R. Adzic, Platinum monolayer on nonnoble metal- noble metal core- shell nanoparticle electrocatalysts for O₂ reduction, *The Journal of physical chemistry B* 109 (48) (2005) 22701–22704.
- [386] S. Guo, Y. Fang, S. Dong, E. Wang, High-efficiency and low-cost hybrid nanomaterial as enhancing electrocatalyst: Spongelike Au/Pt core/shell nanomaterial with hollow cavity, *The Journal of Physical Chemistry C* 111 (45) (2007)

17104–17109.

- [387] A. Sarkar, A. Manthiram, Synthesis of Pt@ Cu core- shell nanoparticles by galvanic displacement of Cu by Pt⁴⁺ ions and their application as electrocatalysts for oxygen reduction reaction in fuel cells, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (10) (2010) 4725–4732.
- [388] J. Yin, L. Wang, C. Tian, T. Tan, G. Mu, L. Zhao, H. Fu, Low-Pt Loaded on a Vanadium Nitride/Graphitic Carbon Composite as an Efficient Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction, *Chemistry–A European Journal* 19 (41) (2013) 13979–13986.
- [389] Y. Xin, J.-g. Liu, Y. Zhou, W. Liu, J. Gao, Y. Xie, Y. Yin, Z. Zou, Preparation and characterization of Pt supported on graphene with enhanced electrocatalytic activity in fuel cell, *Journal of Power Sources* 196 (3) (2011) 1012–1018.
- [390] C. V. Rao, A. L. M. Reddy, Y. Ishikawa, P. M. Ajayan, Synthesis and electrocatalytic oxygen reduction activity of graphene-supported Pt₃Co and Pt₃Cr alloy nanoparticles 49 (3) (2011) 931–936.
- [391] A. Lewera, K. Miecznikowski, R. Hunger, A. Kolary-Zurowska, A. Wieckowski, P. J. Kulesza, Electronic-level interactions of tungsten oxide with unsupported Se/Ru electrocatalytic nanoparticles, *Electrochimica Acta* 55 (26) (2010) 7603–7609.
- [392] M. S. El-Deab, T. Ohsaka, Electrocatalysis by design: Effect of the loading level of Au nanoparticles–MnOx nanoparticles binary catalysts on the electrochemical reduction of molecular oxygen, *Electrochimica acta* 52 (5) (2007) 2166–2174.
- [393] M. S. El-Deab, T. Sotomura, T. Ohsaka, Oxygen reduction at Au nanoparticles electrodeposited on different carbon substrates, *Electrochimica Acta* 52 (4) (2006) 1792–1798.
- [394] M. R. Miah, T. Ohsaka, Kinetics of oxygen reduction reaction at tin-adatoms-modified gold electrodes in acidic media, *Electrochimica Acta* 54 (24) (2009) 5871–5876.
- [395] Y. Liu, A. Ishihara, S. Mitsushima, K.-i. Ota, Influence of sputtering power on oxygen reduction reaction activity of zirconium oxides prepared by radio frequency reactive sputtering, *Electrochimica Acta* 55 (3) (2010) 1239–1244.
- [396] J.-H. Kim, A. Ishihara, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, Catalytic activity of titanium oxide for oxygen reduction reaction as a non-platinum catalyst for PEFC, *Electrochimica acta* 52 (7) (2007) 2492–2497.
- [397] J. Ma, D. Ai, X. Xie, J. Guo, Novel methanol-tolerant Ir–S/C chalcogenide electrocatalysts for oxygen reduction in DMFC fuel cell 9 (2) (2011) 155–160.
- [398] K. Lee, L. Zhang, J. Zhang, A novel methanol-tolerant Ir–Se chalcogenide electrocatalyst for oxygen reduction, *Journal of power sources* 165 (1) (2007) 108–113.

- [399] K. Lee, L. Zhang, J. Zhang, $\text{Ir}_x\text{Co}_{1-x}$ ($x = 0.3\text{--}1.0$) alloy electrocatalysts, catalytic activities, and methanol tolerance in oxygen reduction reaction, *Journal of Power Sources* 170 (2) (2007) 291–296.
- [400] K.-T. Jeng, N.-Y. Hsu, C.-C. Chien, Synthesis and evaluation of carbon nanotube-supported RuSe catalyst for direct methanol fuel cell cathode, *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (6) (2011) 3997–4006.
- [401] H. Cheng, W. Yuan, K. Scott, The influence of a new fabrication procedure on the catalytic activity of ruthenium–selenium catalysts, *Electrochimica Acta* 52 (2) (2006) 466–473.
- [402] S. L. Gojković, S. Gupta, R. Savinell, Heat-treated iron (III) tetramethoxyphenyl porphyrin chloride supported on high-area carbon as an electrocatalyst for oxygen reduction: Part II. Kinetics of oxygen reduction, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 462 (1) (1999) 63–72.
- [403] G.-Q. Sun, J.-T. Wang, S. Gupta, R. Savinell, Iron (III) tetramethoxyphenylporphyrin (FeTMPP-C1) as electrocatalyst for oxygen reduction in direct methanol fuel cells, *Journal of applied electrochemistry* 31 (9) (2001) 1025–1031.
- [404] G. Sun, J. Wang, R. Savinell, Iron (III) tetramethoxyphenylporphyrin (FeTMPP) as methanol tolerant electrocatalyst for oxygen reduction in direct methanol fuel cells, *Journal of applied electrochemistry* 28 (10) (1998) 1087–1093.
- [405] T. Schilling, M. Bron, Oxygen reduction at Fe–N-modified multi-walled carbon nanotubes in acidic electrolyte, *Electrochimica Acta* 53 (16) (2008) 5379–5385.
- [406] T. Schilling, A. Okunola, J. Masa, W. Schuhmann, M. Bron, Carbon nanotubes modified with electrodeposited metal porphyrins and phenanthrolines for electrocatalytic applications, *Electrochimica Acta* 55 (26) (2010) 7597–7602.
- [407] S. Baranton, C. Coutanceau, E. Garnier, J.-M. Léger, How does $\alpha\text{-FePc}$ catalysts dispersed onto high specific surface carbon support work towards oxygen reduction reaction (orr)?, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 590 (1) (2006) 100–110.
- [408] S. Baranton, C. Coutanceau, J.-M. Léger, C. Roux, P. Capron, Alternative cathodes based on iron phthalocyanine catalysts for mini-or micro-DMFC working at room temperature, *Electrochimica Acta* 51 (3) (2005) 517–525.
- [409] S. Baranton, C. Coutanceau, C. Roux, F. Hahn, J.-M. Léger, Oxygen reduction reaction in acid medium at iron phthalocyanine dispersed on high surface area carbon substrate: Tolerance to methanol, stability and kinetics, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 577 (2) (2005) 223–234.
- [410] M. Bron, S. Fiechter, M. Hilgendorff, P. Bogdanoff, Catalysts for oxygen reduction from heat-treated carbon-supported iron phenantroline complexes, *Journal of applied electrochemistry* 32 (2) (2002) 211–216.
- [411] D. Chu, R. Jiang, Novel electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Solid State Ionics* 148 (3-4) (2002) 591–599.

- [412] S. Li, L. Zhang, J. Kim, M. Pan, Z. Shi, J. Zhang, Synthesis of carbon-supported binary FeCo–N non-noble metal electrocatalysts for the oxygen reduction reaction, *Electrochimica acta* 55 (24) (2010) 7346–7353.
- [413] S. Li, L. Zhang, H. Liu, M. Pan, L. Zan, J. Zhang, Heat-treated cobalt–tripyrindyl triazine (Co–TPTZ) electrocatalysts for oxygen reduction reaction in acidic medium, *Electrochimica Acta* 55 (15) (2010) 4403–4411.
- [414] H. Liu, L. Zhang, J. Zhang, D. Ghosh, J. Jung, B. W. Downing, E. Whitemore, Electrocatalytic reduction of O₂ and H₂O₂ by adsorbed cobalt tetramethoxyphenyl porphyrin and its application for fuel cell cathodes, *Journal of Power Sources* 161 (2) (2006) 743–752.
- [415] B. Piel, T. S. Olson, P. Atanasov, P. Zelenay, Highly methanol-tolerant non-precious metal cathode catalysts for direct methanol fuel cell, *Electrochimica Acta* 55 (26) (2010) 7615–7621.
- [416] H. T. Chung, C. M. Johnston, K. Artyushkova, M. Ferrandon, D. J. Myers, P. Zelenay, Cyanamide-derived non-precious metal catalyst for oxygen reduction, *Electrochemistry Communications* 12 (12) (2010) 1792–1795.
- [417] G. Liu, H. M. Zhang, M. R. Wang, H. X. Zhong, J. Chen, Preparation, characterization of ZrO_xNy/C and its application in PEMFC as an electrocatalyst for oxygen reduction, *Journal of Power Sources* 172 (2) (2007) 503–510.
- [418] N. Yoshinaga, W. Sugimoto, Y. Takasu, Oxygen reduction behavior of rutile-type iridium oxide in sulfuric acid solution, *Electrochimica Acta* 54 (2) (2008) 566–573.
- [419] S. V. Mentus, Oxygen reduction on anodically formed titanium dioxide, *Electrochimica acta* 50 (1) (2004) 27–32.
- [420] C. Chang, T. Yuen, Y. Nagao, H. Yugami, Electrocatalytic activity of iridium oxide nanoparticles coated on carbon for oxygen reduction as cathode catalyst in polymer electrolyte fuel cell, *Journal of Power Sources* 195 (18) (2010) 5938–5941.
- [421] J. Qiao, B. Li, D. Yang, J. Ma, High PEMFC performance by applying Ir–V nanoparticles as a cathode catalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 91 (1–2) (2009) 198–203.
- [422] F. P. Hu, Z. Wang, Y. Li, C. Li, X. Zhang, P. K. Shen, Improved performance of Pd electrocatalyst supported on ultrahigh surface area hollow carbon spheres for direct alcohol fuel cells, *Journal of Power Sources* 177 (1) (2008) 61–66.
- [423] S. Song, Y. Wang, P. Tsiakaras, P. K. Shen, Direct alcohol fuel cells: A novel non-platinum and alcohol inert ORR electrocatalyst, *Applied Catalysis B: Environmental* 78 (3–4) (2008) 381–387.
- [424] X. Li, Q. Huang, Z. Zou, B. Xia, H. Yang, Low temperature preparation of carbon-supported PdCo alloy electrocatalysts for methanol-tolerant oxygen reduction reaction, *Electrochimica Acta* 53 (22) (2008) 6662–6667. doi: [10.1016/j.electacta.2008.04.032](https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.04.032).

- [425] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, The effect of heat treatment on nanoparticle size and ORR activity for carbon-supported Pd–Co alloy electrocatalysts, *Electrochimica Acta* 52 (9) (2007) 3088–3094. doi:10.1016/j.electacta.2006.09.051.
- [426] O. Savadogo, K. Lee, K. Oishi, S. Mitsushima, N. Kamiya, K.-I. Ota, New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium, *Electrochemistry communications* 6 (2) (2004) 105–109.
- [427] L. Zhang, K. Lee, J. Zhang, Effect of synthetic reducing agents on morphology and ORR activity of carbon-supported nano-Pd–Co alloy electrocatalysts, *Electrochimica Acta* 52 (28) (2007) 7964–7971.
- [428] A. Serov, T. Nedoseykina, O. Shvachko, C. Kwak, Effect of precursor nature on the performance of palladium–cobalt electrocatalysts for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 195 (1) (2010) 175–180. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.06.087.
- [429] G. Ramos-Sánchez, H. Yee-Madeira, O. Solorza-Feria, PdNi electrocatalyst for oxygen reduction in acid media, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (13) (2008) 3596–3600.
- [430] F. Fouda-Onana, S. Bah, O. Savadogo, Palladium–copper alloys as catalysts for the oxygen reduction reaction in an acidic media I: Correlation between the ORR kinetic parameters and intrinsic physical properties of the alloys, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 636 (1-2) (2009) 1–9.
- [431] A. A. Serov, S.-Y. Cho, S. Han, M. Min, G. Chai, K. H. Nam, C. Kwak, Modification of palladium-based catalysts by chalcogenes for direct methanol fuel cells, *Electrochemistry communications* 9 (8) (2007) 2041–2044.
- [432] A. Bonesi, M. Asteazaran, M. S. Moreno, G. Zampieri, S. Bengio, W. Triaca, A. M. Castro Luna, Preparation and evaluation of carbon-supported catalysts for ethanol oxidation, *Journal of Solid State Electrochemistry* 17 (7) (2013) 1823–1829. doi:10.1007/s10008-013-2138-8.
- [433] C. Grolleau, C. Coutanceau, F. Pierre, J. M. Leger, Optimization of a surfactant free polyol method for the synthesis of platinum-cobalt electrocatalysts using Taguchi design of experiments, *Journal of Power Sources* 195 (6) (2010) 1569–1576. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.09.051.
- [434] M. Asteazaran, G. Cespedes, M. Moreno, S. Bengió, A. Castro Luna, Searching for suitable catalysts for a passive direct methanol fuel cell cathode, *International Journal of Hydrogen Energy* 40 (42) (2015) 14632–14639. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.134.
- [435] J. R. C. Salgado, E. Antolini, E. R. Gonzalez, Structure and Activity of Carbon-Supported Pt–Co Electrocatalysts for Oxygen Reduction, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (46) (2004) 17767–17774. doi:10.1021/jp0486649.
- [436] A. Aricò, A. Shukla, H. Kim, S. Park, M. Min, V. Antonucci, An XPS study on oxidation states of Pt and its alloys with Co and Cr and its relevance to electroreduction of oxygen, *Applied Surface Science* 172 (1-2) (2001) 33–40. doi:10.1016/S0169-4332(00)00831-X.

- [437] R. Raman, A. Shukla, A. Gayen, M. Hegde, K. Priolkar, P. Sarode, S. Emura, Tailoring a Pt–Ru catalyst for enhanced methanol electro-oxidation, *Journal of Power Sources* 157 (1) (2006) 45–55. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.06.031.
- [438] M.-C. Jung, H.-D. Kim, M. Han, W. Jo, D. C. Kim, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Pt-Oxide Thin Films Deposited by Reactive Sputtering Using O₂/Ar Gas Mixtures, *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (Part 1, No. 8) (1999) 4872–4875. doi:10.1143/JJAP.38.4872.
- [439] Y. V. Larichev, B. L. Moroz, V. I. Bukhtiyarov, Electronic state of ruthenium deposited onto oxide supports: An XPS study taking into account the final state effects, *Applied Surface Science* 258 (4) (2011) 1541–1550. doi:10.1016/j.apsusc.2011.09.127.
- [440] T. Okpalugo, P. Papakonstantinou, H. Murphy, J. McLaughlin, N. Brown, High resolution XPS characterization of chemical functionalised MWCNTs and SWCNTs 43 (1) (2005) 153–161. doi:10.1016/j.carbon.2004.08.033.
- [441] A. L. Smirnova, Y.-L. Hu, L. Zhang, M. Aindow, P. Menard, P. Singh, D. Gorman, L. Shaw, X. Wan, W. Rhine, Synthesis of Novel Electrode Materials Using Supercritical Fluids, *ECS*, 2009, pp. 9–21. doi:10.1149/1.3242512.
- [442] M.-C. Jung, H.-D. Kim, M. Han, W. Jo, D. C. Kim, X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Pt-Oxide Thin Films Deposited by Reactive Sputtering Using O₂/Ar Gas Mixtures, *Japanese Journal of Applied Physics* 38 (Part 1, No. 8) (1999) 4872–4875. doi:10.1143/JJAP.38.4872.
- [443] M. Klingele, M. Breitwieser, R. Zengerle, S. Thiele, Direct deposition of proton exchange membranes enabling high performance hydrogen fuel cells, *Journal of Materials Chemistry A* 3 (21) (2015) 11239–11245. doi:10.1039/C5TA01341K.
- [444] P. Choi, N. H. Jalani, T. M. Thampan, R. Datta, Consideration of thermodynamic, transport, and mechanical properties in the design of polymer electrolyte membranes for higher temperature fuel cell operation, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44 (16) (2006) 2183–2200. doi:10.1002/polb.20858.
- [445] J. Zaidi, T. Matsuura (Eds.), *Polymer Membranes for Fuel Cells*, Springer US, 2009.
- [446] J. Fang, J. Qiao, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Electrochemical Polymer Electrolyte Membranes*, CRC Press, 2015.
- [447] A. Arico, S. Srinivasan, V. Antonucci, DMFCs: From fundamental aspects to technology development, *Fuel cells* 1 (2) (2001) 133–161.
- [448] F. R. Kalhammer, P. R. Prokopius, V. P. Roan, G. E. Voecks, Status and prospects of fuel cells as automobile engines, *State of California Air Resources Board*, California.
- [449] N. W. DeLuca, Y. A. Elabd, Polymer electrolyte membranes for the direct methanol fuel cell: A review, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44 (16) (2006) 2201–2225. doi:10.1002/polb.20861.

- [450] F. Lufrano, V. Baglio, P. Staiti, V. Antonucci, A. Arico', Performance analysis of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 243 (2013) 519–534. doi:10.1016/j.jpowsour.2013.05.180.
- [451] V. S. Silva, A. M. Mendes, L. M. Madeira, S. P. Nunes, Membranes for direct methanol fuel cell applications: Analysis based on characterization, experimentation and modeling, *Research Signpost* 37661 (2) (2005) 81–308.
- [452] Christoph Hartnig, Christina Roth, Polymer Electrolyte Membrane and Direct Methanol Fuel Cell Technology: Fundamentals and Performance of Low Temperature Fuel Cells, no. 1.0 in *Woodhead Publishing Series in Energy*, Woodhead Publishing, 2012.
- [453] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 169 (2) (2007) 221–238. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.03.044.
- [454] M. Ercelik, A. Ozden, Y. Devrim, C. O. Colpan, Investigation of Nafion based composite membranes on the performance of DMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (4) (2017) 2658–2668. doi:10.1016/j.ijhydene.2016.06.215.
- [455] T. Yuan, L. Pu, Q. Huang, H. Zhang, X. Li, H. Yang, An effective methanol-blocking membrane modified with graphene oxide nanosheets for passive direct methanol fuel cells, *Electrochimica Acta* 117 (2014) 393–397. doi:10.1016/j.electacta.2013.11.063.
- [456] J. Zhang, Z. Xie, J. Zhang, Y. Tang, C. Song, T. Navessin, Z. Shi, D. Song, H. Wang, D. P. Wilkinson, Z.-S. Liu, S. Holdcroft, High temperature PEM fuel cells, *Journal of Power Sources* 160 (2) (2006) 872–891. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.05.034.
- [457] C. Chen, P. Yang, Y. Lee, K. Lin, Fabrication of electrocatalyst layers for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 141 (1) (2005) 24–29. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.09.011.
- [458] L. Hobson, Y. Nakano, H. Ozu, S. Hayase, Targeting improved DMFC performance, *Journal of Power Sources* 104 (1) (2002) 79–84. doi:10.1016/S0378-7753(01)00875-8.
- [459] S. Kamarudin, N. Hashim, Materials, morphologies and structures of MEAs in DMFCs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 16 (5) (2012) 2494–2515. doi:10.1016/j.rser.2012.01.073.
- [460] Z. Wei, S. Wang, B. Yi, J. Liu, L. Chen, W. Zhou, W. Li, Q. Xin, Influence of electrode structure on the performance of a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 106 (1-2) (2002) 364–369. doi:10.1016/S0378-7753(01)01023-0.
- [461] P. Salarizadeh, M. Javanbakht, M. Abdollahi, L. Naji, Preparation, characterization and properties of proton exchange nanocomposite membranes based on poly(vinyl alcohol) and poly(sulfonic acid)-grafted silica nanoparticles, *International Journal of Hydrogen Energy* 38 (13) (2013) 5473–5479.

[doi:10.1016/j.ijhydene.2012.07.079](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.079).

- [462] Y. Devrim, S. Erkan, N. Baç, I. Eroglu, Improvement of PEMFC performance with Nafion/inorganic nanocomposite membrane electrode assembly prepared by ultrasonic coating technique, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (21) (2012) 16748–16758. [doi:10.1016/j.ijhydene.2012.02.148](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.02.148).
- [463] J. Xu, H. Ni, S. Wang, Z. Wang, H. Zhang, Direct polymerization of a novel sulfonated poly(arylene ether ketone sulfone)/sulfonated poly(vinylalcohol) cross-linked membrane for direct methanol fuel cell applications, *Journal of Membrane Science* 492 (2015) 505–517. [doi:10.1016/j.memsci.2015.06.031](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.06.031).
- [464] G. Ye, C. Hayden, G. Goward, Proton dynamics of Nafion and Nafion/SiO₂ composites by solid state NMR and pulse field gradient NMR 40 (5) (2007) 1529–1537.
- [465] Y. S. Kim, F. Wang, M. Hickner, T. A. Zawodzinski, J. E. McGrath, Fabrication and characterization of heteropolyacid (H₃PW₁₂O₄₀)/directly polymerized sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell applications, *Journal of Membrane Science* 212 (1-2) (2003) 263–282. [doi:10.1016/S0376-7388\(02\)00507-0](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00507-0).
- [466] M. P. Rodgers, Z. Shi, S. Holdcroft, Ex situ Characterisation of Composite Nafion Membranes Containing Zirconium Hydrogen Phosphate, *Fuel Cells* 9 (5) (2009) 534–546. [doi:10.1002/fuce.200900027](https://doi.org/10.1002/fuce.200900027).
- [467] C. Yang, S. Srinivasan, A. S. Aricò, P. Cretì, V. Baglio, V. Antonucci, Composite Nafion/Zirconium Phosphate Membranes for Direct Methanol Fuel Cell Operation at High Temperature, *Electrochemical and Solid-State Letters* 4 (4) (2001) A31. [doi:10.1149/1.1353157](https://doi.org/10.1149/1.1353157).
- [468] Z. Liang, T. Zhao, J. Prabhuram, Diphenylsilicate-incorporated Nafion® membranes for reduction of methanol crossover in direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 283 (1-2) (2006) 219–224. [doi:10.1016/j.memsci.2006.06.031](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2006.06.031).
- [469] L.-C. Chen, T. L. Yu, H.-L. Lin, S.-H. Yeh, Nafion/PTFE and zirconium phosphate modified Nafion/PTFE composite membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 307 (1) (2008) 10–20. [doi:10.1016/j.memsci.2007.03.008](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.03.008).
- [470] J. Park, L. Wang, S. G. Advani, A. K. Prasad, Durability Analysis of Nafion/Hydrophilic Pretreated PTFE Membranes for PEMFCs, *Journal of the Electrochemical Society* 159 (12) (2012) F864–F870. [doi:10.1149/2.016301jes](https://doi.org/10.1149/2.016301jes).
- [471] H.-L. Lin, T. L. Yu, L.-N. Huang, L.-C. Chen, K.-S. Shen, G.-B. Jung, Nafion/PTFE composite membranes for direct methanol fuel cell applications, *Journal of Power Sources* 150 (2005) 11–19. [doi:10.1016/j.jpowsour.2005.02.016](https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.016).
- [472] F. Liu, B. Yi, D. Xing, J. Yu, H. Zhang, Nafion/PTFE composite membranes for fuel cell applications, *Journal of Membrane Science* 212 (1-2) (2003) 213–223.

[doi:10.1016/S0376-7388\(02\)00503-3](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(02)00503-3).

- [473] Y.-I. Park, J.-D. Kim, M. Nagai, Increase of proton conductivity in amorphous phosphate–Nafion membranes, *Journal of materials science letters* 19 (18) (2000) 1621–1623.
- [474] P. Bébin, M. Caravanier, H. Galiano, Nafion®/clay-SO₃H membrane for proton exchange membrane fuel cell application, *Journal of Membrane Science* 278 (1-2) (2006) 35–42. [doi:10.1016/j.memsci.2005.10.042](https://doi.org/10.1016/j.memsci.2005.10.042).
- [475] W. C. Choi, J. D. Kim, S. I. Woo, Modification of proton conducting membrane for reducing methanol crossover in a direct-methanol fuel cell, *Journal of Power Sources* 96 (2) (2001) 411–414. [doi:10.1016/S0378-7753\(00\)00602-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00602-9).
- [476] S. Yoon, G. Hwang, W. Cho, I.-H. Oh, S.-A. Hong, H. Ha, Modification of polymer electrolyte membranes for DMFCs using Pd films formed by sputtering, *Journal of Power Sources* 106 (1-2) (2002) 215–223. [doi:10.1016/S0378-7753\(01\)01048-5](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)01048-5).
- [477] Z. Ma, A palladium-alloy deposited Nafion membrane for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 215 (1-2) (2003) 327–336. [doi:10.1016/S0376-7388\(03\)00026-7](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(03)00026-7).
- [478] K. T. Adjemian, S. J. Lee, S. Srinivasan, J. Benziger, A. B. Bocarsly, Silicon Oxide Nafion Composite Membranes for Proton-Exchange Membrane Fuel Cell Operation at 80–140°C, *Journal of The Electrochemical Society* 149 (3) (2002) A256. [doi:10.1149/1.1445431](https://doi.org/10.1149/1.1445431).
- [479] C.-C. Ke, X.-J. Li, S.-G. Qu, Z.-G. Shao, B.-L. Yi, Preparation and properties of Nafion/SiO₂ composite membrane derived via in situ sol-gel reaction: Size controlling and size effects of SiO₂ nano-particles, *Polymers for Advanced Technologies* 23 (1) (2012) 92–98. [doi:10.1002/pat.1828](https://doi.org/10.1002/pat.1828).
- [480] T. Jianhua, G. Pengfei, Z. Zhiyuan, L. Wenhui, S. Zhongqiang, Preparation and performance evaluation of a Nafion-TiO₂ composite membrane for PEMFCs, *International Journal of Hydrogen Energy* 33 (20) (2008) 5686–5690. [doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.036](https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.07.036).
- [481] R. Souzy, B. Ameduri, Functional fluoropolymers for fuel cell membranes, in: *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, Elsevier, 2005, pp. 469–511. [doi:10.1016/B978-008044472-7/50049-7](https://doi.org/10.1016/B978-008044472-7/50049-7).
- [482] S. DIXON, Elimination Reaction of Fluoroolefins with Organolithium Compounds, *The Journal of Organic Chemistry* 21 (4) (1956) 400–403. [doi:10.1021/jo011110a005](https://doi.org/10.1021/jo011110a005).
- [483] S. G. Cohen, H. T. Wolosinski, P. J. Scheuer, α,β,β -Trifluorostyrene and α -Chloro- β,β -difluorostyrene, *Journal of the American Chemical Society* 71 (10) (1949) 3439–3440. [doi:10.1021/ja01178a052](https://doi.org/10.1021/ja01178a052).
- [484] M. Prober, The Synthesis and Polymerization of Some Fluorinated Styrenes¹, *Journal of the American Chemical Society* 75 (4) (1953) 968–973.

- [485] G. Kazennikova, T. Talamaeva, A. Zimin, A. Simonov, K. Kocheshkov, Fluorinated Styrenes. V. α , β , β -Trifluorostyrenes, *Izv Akad Nauk, SSSR, Otd Khim Nauk* (1961) 1063–1065.
- [486] L. Rybakova, E. Panov, A. Nikitina, K. Kocheshkov, I. Karandi, SYNTHESIS AND PROPERTIES OF TRIMETHYLSILYL ESTERS OF FLUORO-CONTAINING VINYL BENZENESULFONIC ACIDS, *Chemischer Informationsdienst* 7 (16) (1976) no–no.
- [487] R. Sorokina, L. Rybakova, I. Kalinovskii, V. Chernoplekova, I. Beletskaya, Synthesis of trifluorostyrene and its derivatives by the reaction of (trifluorovinyl) trimethyltin aryl iodides in the presence of palladium complexes, *Chemischer Informationsdienst* 14 (11) (1983) no–no.
- [488] P. L. Heinze, D. J. Burton, Palladium catalyzed coupling of F-aryl zinc reagents with aryl iodides. An improved synthesis of α , β , β -trifluorostyrenes and the stereospecific preparation of 1-phenyl-F-propenes, *Journal of fluorine chemistry* 31 (1) (1986) 115–119.
- [489] P. L. Heinze, D. J. Burton, Palladium-catalyzed cross-coupling of perfluoroalkenylzinc reagents with aryl iodides. A new, simple synthesis of α -, β -, β -trifluorostyrenes and the stereoselective preparation of 1-arylperfluoropropenes, *The Journal of Organic Chemistry* 53 (12) (1988) 2714–2720.
- [490] A. Tevlina, A. Ivankin, V. Korshak, N. Baranova, T. Nikitina, E. Rokhlin, Copolymerization of α -, β -, β -trifluorostyrene with some vinyl monomers 12 (1981) 127–181.
- [491] C. Stone, A. E. Steck, R. D. Lousenberg, Substituted trifluorostyrene compositions.
- [492] J. Wei, C. Stone, A. E. Steck, Trifluorostyrene and substituted trifluorostyrene copolymeric compositions and ion-exchange membranes formed therefrom.
- [493] P. D. Beattie, F. P. Orfino, V. I. Basura, K. Zychowska, J. Ding, C. Chuy, J. Schmeisser, S. Holdcroft, Ionic conductivity of proton exchange membranes, *Journal of Electroanalytical Chemistry* doi:10.1016/S0022-0728(01)00355-2.
- [494] Z. Połtarzewski, W. Wiczorek, J. Przyłuski, V. Antonucci, Novel proton conducting composite electrolytes for application in methanol fuel cells, *Solid State Ionics* doi:10.1016/S0167-2738(98)00518-9.
- [495] J. CHEN, M. ASANO, T. YAMAKI, M. YOSHIDA, Preparation of sulfonated crosslinked PTFE–poly(alkyl vinyl ether) membranes for polymer electrolyte membrane fuel cells by radiation processing, *Journal of Membrane Science* doi:10.1016/j.memsci.2005.02.005.
- [496] T. Yamaguchi, H. Kuroki, F. Miyata, DMFC performances using a pore-filling polymer electrolyte membrane for portable usages, *Electrochemistry Communications* 7 (7) (2005) 730–734. doi:10.1016/j.elecom.2005.04.030.

- [497] M. Shen, S. Roy, J. Kuhlmann, K. Scott, K. Lovell, J. Horsfall, Grafted polymer electrolyte membrane for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 251 (1-2) (2005) 121–130.
- [498] M. Nasef, N. Zubir, A. Ismail, K. Dahlan, H. Saidi, M. Khayet, Preparation of radiochemically pore-filled polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 156 (2) (2006) 200–210. doi:10.1016/j.jpowsour.2005.05.053.
- [499] M. Nasef, N. Zubir, A. Ismail, M. Khayet, K. Dahlan, H. Saidi, R. Rohani, T. Ngah, N. Sulaiman, PSSA pore-filled PVDF membranes by simultaneous electron beam irradiation: Preparation and transport characteristics of protons and methanol, *Journal of Membrane Science* 268 (1) (2006) 96–108. doi:10.1016/j.memsci.2005.06.009.
- [500] V. Neburchilov, J. Martin, H. Wang, J. Zhang, A review of polymer electrolyte membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources* 169 (2) (2007) 221–238. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.03.044.
- [501] M. A. Hickner, H. Ghassemi, Y. S. Kim, B. R. Einsla, J. E. McGrath, Alternative polymer systems for proton exchange membranes (PEMs), *Chemical reviews* 104 (10) (2004) 4587–4612.
- [502] G. Maier, J. Meier-Haack, Sulfonated aromatic polymers for fuel cell membranes, in: *Fuel Cells II*, Springer, 2008, pp. 1–62.
- [503] J. Roziere, D. J. Jones, Non-fluorinated polymer materials for proton exchange membrane fuel cells, *Annual Review of Materials Research* 33 (1) (2003) 503–555.
- [504] B. Liu, G. P. Robertson, M. D. Guiver, Y.-M. Sun, Y.-L. Liu, J.-Y. Lai, S. Mikhailenko, S. Kaliaguine, Sulfonated poly (aryl ether ether ketone ketone) s containing fluorinated moieties as proton exchange membrane materials, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 44 (16) (2006) 2299–2310.
- [505] A. Kandelbauer, Cyanate Esters, in: *Handbook of Thermoset Plastics*, Elsevier, 2014, pp. 425–457. doi:10.1016/B978-1-4557-3107-7.00011-7.
- [506] J. J. Licari, D. W. Swanson, Test and Inspection Methods, in: *Adhesives Technology for Electronic Applications*, Elsevier, 2011, pp. 345–377. doi:10.1016/B978-1-4377-7889-2.10007-5.
- [507] V. R. Sastri, High-Temperature Engineering Thermoplastics, in: *Plastics in Medical Devices*, Elsevier, 2010, pp. 175–215. doi:10.1016/B978-0-8155-2027-6.10008-X.
- [508] M. Gil, X. Ji, X. Li, H. Na, J. E. Hampsey, Y. Lu, Direct synthesis of sulfonated aromatic poly (ether ether ketone) proton exchange membranes for fuel cell applications, *Journal of membrane science* 234 (1-2) (2004) 75–81.
- [509] T. Kobayashi, M. Rikukawa, K. Sanui, N. Ogata, Proton-conducting polymers derived from poly (ether-etherketone) and poly (4-phenoxybenzoyl-1, 4-phenylene), *Solid state ionics* 106 (3-4) (1998) 219–225.

- [510] J. Liu, H. Wang, S. Cheng, K.-Y. Chan, Nafion–polyfurfuryl alcohol nanocomposite membranes for direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 246 (1) (2005) 95–101.
- [511] Y. S. Kim, M. A. Hickner, L. Dong, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, Sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer proton exchange membranes: Composition and morphology effects on the methanol permeability, *Journal of Membrane Science* 243 (1-2) (2004) 317–326. doi:10.1016/j.memsci.2004.06.035.
- [512] Y. S. Kim, L. Dong, M. A. Hickner, B. S. Pivovar, J. E. McGrath, Processing induced morphological development in hydrated sulfonated poly(arylene ether sulfone) copolymer membranes doi:10.1016/S0032-3861(03)00580-9.
- [513] Y. Woo, S. Y. Oh, Y. S. Kang, B. Jung, Synthesis and characterization of sulfonated polyimide membranes for direct methanol fuel cell, *Journal of Membrane Science* 220 (1-2) (2003) 31–45. doi:10.1016/S0376-7388(03)00185-6.
- [514] Y. Yin, J. Fang, Y. Cui, K. Tanaka, H. Kita, K.-i. Okamoto, Synthesis, proton conductivity and methanol permeability of a novel sulfonated polyimide from 3-(2',4'-diaminophenoxy)propane sulfonic acid 44 (16) (2003) 4509–4518. doi:10.1016/S0032-3861(03)00439-7.
- [515] O. Yamada, Y. Yin, K. Tanaka, H. Kita, K.-i. Okamoto, Polymer electrolyte fuel cells based on main-chain-type sulfonated polyimides, *Electrochimica Acta* 50 (13) (2005) 2655–2659. doi:10.1016/j.electacta.2004.11.009.
- [516] X. Guo, J. Fang, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K. I. Okamoto, Novel sulfonated polyimides as polyelectrolytes for fuel cell application. 2. Synthesis and proton conductivity of polyimides from 9,9-bis(4-aminophenyl)fluorene-2,7-disulfonic acid doi:10.1021/ma020260w.
- [517] J. Fang, X. Guo, S. Harada, T. Watari, K. Tanaka, H. Kita, K.-i. Okamoto, Novel Sulfonated Polyimides as Polyelectrolytes for Fuel Cell Application. 1. Synthesis, Proton Conductivity, and Water Stability of Polyimides from 4,4'-Diaminodiphenyl Ether-2,2'-disulfonic Acid 35 (24) (2002) 9022–9028. doi:10.1021/ma020005b.
- [518] E. Vallejo, G. Pourcelly, C. Gavach, R. Mercier, M. Pineri, Sulfonated polyimides as proton conductor exchange membranes. Physicochemical properties and separation H^+/Mz^+ by electrodialysis comparison with a perfluorosulfonic membrane, *Journal of Membrane Science* 160 (1) (1999) 127–137. doi:10.1016/S0376-7388(99)00070-8.
- [519] B. S. Pivovar, Y. Wang, E. Cussler, Pervaporation membranes in direct methanol fuel cells, *Journal of Membrane Science* 154 (2) (1999) 155–162. doi:10.1016/S0376-7388(98)00264-6.
- [520] A. ISMAIL, N. ZUBIR, M. NASEF, K. DAHLAN, A. HASSAN, Physicochemical study of sulfonated polystyrene pore-filled electrolyte membranes by electrons induced grafting, *Journal of Membrane Science* 254 (1-2) (2005) 189–196. doi:10.1016/j.memsci.2005.01.006.
- [521] N. Carretta, V. Tricoli, F. Picchioni, Ionomeric membranes based on partially

- sulfonated poly(styrene): Synthesis, proton conduction and methanol permeation, *Journal of Membrane Science* doi:10.1016/S0376-7388(99)00258-6.
- [522] Q. Li, Water uptake and acid doping of polybenzimidazoles as electrolyte membranes for fuel cells, *Solid State Ionics* 168 (1-2) (2004) 177–185. doi:10.1016/j.ssi.2004.02.013.
- [523] S. R. Samms, Thermal Stability of Proton Conducting Acid Doped Polybenzimidazole in Simulated Fuel Cell Environments, *Journal of The Electrochemical Society* 143 (4) (1996) 1225. doi:10.1149/1.1836621.
- [524] D. J. Jones, J. Rozière, M. Marrony, C. Lamy, C. Coutanceau, J.-M. Léger, H. Hutchinson, M. Dupont, High-temperature DMFC stack operating with non-fluorinated membranes, *Fuel Cells Bulletin* 2005 (10) (2005) 12–15. doi:10.1016/S1464-2859(05)70791-4.
- [525] S. S. Munjewar, S. B. Thombre, R. K. Mallick, Approaches to overcome the barrier issues of passive direct methanol fuel cell – Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 67 (2017) 1087–1104. doi:10.1016/j.rser.2016.09.002.
- [526] X. Cheng, Z. Shi, N. Glass, L. Zhang, J. Zhang, D. Song, Z. S. Liu, H. Wang, J. Shen, A review of PEM hydrogen fuel cell contamination: Impacts, mechanisms, and mitigation, *Journal of Power Sources* 165 (2) (2007) 739–756. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.12.012.
- [527] J. Kawamura, K. Hattori, T. Hongo, R. Asayama, N. Kuwata, T. Hattori, J. Mizusaki, Microscopic states of water and methanol in Nafion membrane observed by NMR micro imaging, *Solid State Ionics* 176 (31-34) (2005) 2451–2456. doi:10.1016/j.ssi.2005.06.025.
- [528] T. J. Peckham, S. Holdcroft, Structure-morphology-property relationships of non-perfluorinated proton-conducting membranes, *Advanced Materials* 22 (42) (2010) 4667–4690. doi:10.1002/adma.201001164.
- [529] G. G. Scherer (Ed.), *Fuel Cells I, Advances in Polymer Science*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2008.
- [530] T. Bè, Mémoire Sur La Décomposition de l’eau et Des Corps Qu’elle Tient En Dissolution à l’aide de l’électricité Galvanique, 1805.
- [531] K.-D. Kreuer, A. Rabenau, W. Weppner, Vehicle mechanism, a new model for the interpretation of the conductivity of fast proton conductors, *Angewandte Chemie International Edition in English* 21 (3) (1982) 208–209.
- [532] T. Miyake, M. Rolandi, Grotthuss mechanisms: From proton transport in proton wires to bioprotonic devices, *Journal of Physics Condensed Matter* 28 (2) (2015) 0–18. doi:10.1088/0953-8984/28/2/023001.
- [533] I. Liquids, T. Ueki, M. Watanabe, Watanabe Masayoshi, *Macromolecules in ionic liquids: Progress, challenges, and opportunities* 41 (11) (2008) 3739–3749. doi:10.1021/ma800171k.

- [534] N. Agmon, Hydrogen bonds, water rotation and proton mobility, *Journal de Chimie Physique* 93 (1996) 1714–1736. doi:10.1051/jcp/1996931714.
- [535] J. O. Bockris, R. Abdu, A theoretical study of the electrochemical reduction of oxygen1Dedicated to Professor Aleksander Despic in honour of his 70th birthday.1, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 448 (2) (1998) 189–204. doi:10.1016/S0022-0728(97)00034-X.
- [536] L. Benco, T. Demuth, J. Hafner, F. Hutschka, Spontaneous proton transfer in Na zeolites, *Chemical Physics Letters* 330 (3) (2000) 457–462. doi:10.1016/S0009-2614(00)01118-0.
- [537] L. Napoli, M. J. Lavorante, J. Franco, A. Sanguinetti, H. Fasoli, Effects on nafion® 117 membrane using different strong acids in various concentrations, *Journal of New Materials for Electrochemical Systems* 16 (3) (2013) 151–156. doi:10.14447/jnmes.v16i3.4.
- [538] V. V. Kharton, *Solid State Electrochemistry II: Electrodes, Interfaces and Ceramic Membranes*, John Wiley & Sons, 2012.
- [539] B. Endrődi, G. Bencsik, F. Darvas, R. Jones, K. Rajeshwar, C. Janáky, Continuous-flow electroreduction of carbon dioxide, *Progress in Energy and Combustion Science* 62 (2017) 133–154. doi:10.1016/j.pecs.2017.05.005.
- [540] M. Klingele, R. Moroni, S. Vierrath, S. Thiele, Multiscale Tomography-Based Analysis of Polymer Electrolyte Fuel Cells: Towards a Fully Resolved Gas Diffusion Electrode Reconstruction, *Journal of Electrochemical Energy Conversion and Storage* 15 (1) (2017) 014701. doi:10.1115/1.4037244.
- [541] Dmitri Bessarabov, Haijiang Wang, Hui Li, Nana Zhao, *PEM Electrolysis for Hydrogen Production: Principles and Applications*, CRC Press, 2016.
- [542] M. F. Mathias, J. Roth, J. Fleming, W. Lehnert, Diffusion media materials and characterisation, in: *Handbook of Fuel Cells*, American Cancer Society, 2010. doi:10.1002/9780470974001.f303046.
- [543] S. Schlick, *The Chemistry of Membranes Used in Fuel Cells*, 2018.
- [544] B. Bladergroen, H. Su, S. Pasupathi, V. Linkov, Overview of Membrane Electrode Assembly Preparation Methods for Solid Polymer Electrolyte Electrolyzer, InTech, 2012. doi:10.5772/52947.
- [545] A. Strong, C. Thornberry, S. Beattie, R. Chen, S. R. Coles, Depositing Catalyst Layers in Polymer Electrolyte Membrane Fuel Cells: A Review, *Journal of Fuel Cell Science and Technology* 12 (6) (2015) 064001. doi:10.1115/1.4031961.